

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Claude SMADJA

Ingénieur - Chimiste E. S. C. I. L.

Première Thèse

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA MORPHOLOGIE SUR LES PROPRIETES MECANIKES DYNAMIQUES DU POLYPROPYLENE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 26 Juin 1967 devant la Commission d'Examen :

MM. M. PRETTRE

Président

G. VALLET

C. SADRON

A. GUYOT

A. KEPES

Examineurs

EDITIONS DE L'A. G. E. L.

20, Rue François-Garcin - LYON (3°)

1967

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Claude SMADJA

Ingénieur - Chimiste E. S. C. I. L.

Première Thèse

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA MORPHOLOGIE SUR LES PROPRIETES MECANQUES DYNAMIQUES DU POLYPROPYLENE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 26 Juin 1967 devant la Commission d'Examen :

MM. M. PRETTRE

Président

G. VALLET

C. SADRON

A. GUYOT

A. KEPES

} Examineurs

EDITIONS DE L'A. G. E. L.

20, Rue François-Garcin - LYON (3^e)

1967

THÈSES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

LE GÉNIE DE L'ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE

CHIMIE INDUSTRIELLE

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA MORPHOLOGIE
SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DYNAMIQUES
DU POLYPROPYLENE

DESSINÉ PAR

PROFESSEUR DES SCIENCES DE L'ÉLECTRICITÉ



CONTIENANT 100 PAGES

PAR M. J. J. VAN DER WOUDE

1962

1962

1962

1962

ÉDITION DE 1962

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

1962

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs Honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET, DUFAY Jean.

DOYEN

M. BRACONNIER

ASSESSEURS

MM. MESNARD, BOIDIN

PROFESSEURS

MM. LONGCHAMBON

PRETTRE

COURTY

KUHNER

MALECOT

PARIS

AUMERAS

JANIN

FLANDRIN

BERNARD

NIGON

GAUTHIER Henri

WAUTIER

CHOPIN

CUEILLERON

BRACONNIER

EYRAUD Charles

SARAZIN

BOIDIN

PERES

MESNARD

GRANDMONTAGNE

BOUTILLIER

LAFOUCRIERE

DREUX

TEICHNER

PAVANS de CECCATTY

MERLIN

Minéralogie

Chimie Industrielle

Chimie-Physique

Botanique

Mécanique rationnelle et appliquée

Chimie minérale

Chimie générale II

Physique générale

Géologie appliquée

Physique industrielle

Zoologie expérimentale

Géologie générale

Zoologie

Chimie biologique

Chimie

Calcul différentiel et intégral

Chimie-Physique appliquée

Physique nucléaire

Microbiologie et Mycologie

Physiologie

Electronique

Physique

Minéralogie

Physique nucléaire théorique

Chimie organique

Chimie industrielle

Zoologie

Chimie analytique

MM. DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique
LEGAY	Biologie animale
LAFORGUE	Physique
GERMAIN	Chimie
CHENEVOY	Géologie appliquée
N....	Chimie organique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

FERON	Mathématiques
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique C. S. U.
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique
MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
MICHEL Georges	Biochimie

MAITRES DE CONFERENCES

MM. PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
LEBRETON	Biologie végétale

MM. DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique-Electricité
SCHMITT	Physique C. P. E. M.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mle CALAIS	Mathématiques
GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie minérale
AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C. S. U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mle LAMOURE	Biologie végétale
MM. PORTHAULT	Chimie C. S. U.
VALLET	Chimie macromoléculaire
HAUGAZEAU	Analyse numérique
ENAY	Géologie
BERTHET	Biologie végétale C. P. E. M.
BRUN	Biologie animale
DELMAU	Physique
EL BAZ	Physique-Electricité
FONTANGES	Physiologie
HUET	Chimie C. P. E. M.

MAITRE DE CONFERENCES ADJOINT

M. PIERRON Chimie

CONSEILLER ADMINISTRATIF

M. BURNET

SECRETAIRE PRINCIPAL HONORAIRE

M. ROUX

A Monsieur le Professeur M. PRETTRE

Correspondant de l'Institut

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

En témoignage de mon profond respect
et de ma très vive gratitude .

A Monsieur G. VALLET

Maître de conférences à la Faculté des Sciences de LYON

En témoignage de ma très vive
reconnaissance .

CE TRAVAIL EST DEDIE A LA MEMOIRE DE MON FRERE

AVANT - PROPOS

Le travail que nous exposons dans ce mémoire a été effectué de 1963 à 1967 dans le laboratoire de Chimie Macromoléculaire de la Faculté des Sciences de Lyon.

Nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur M. PRETTE notre profonde et respectueuse reconnaissance pour l'honneur qu'il nous a fait en présidant notre jury.

Au cours de ce travail, Monsieur G. VALLET a assuré notre formation tant scientifique qu'humaine et nous a guidés tout au long de nos recherches en nous faisant bénéficier de sa très grande expérience et de son dynamisme.

Nous le prions de bien vouloir trouver ici le témoignage de notre vive reconnaissance pour les nombreux encouragements et conseils qu'il nous a prodigués.

Nous adressons nos très vifs remerciements à Monsieur le Professeur C. SADRON pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de faire partie de notre jury.

Nous remercions également Messieurs A. GUYOT, Maître de Recherches au CNRS, et A. KEPES, Directeur du Centre de Recherches de la Société ETHYLENE PLASTIQUE, d'avoir bien voulu accepter de nous juger.

Nous exprimons tous nos remerciements à la Société ETHYLENE PLASTIQUE pour l'aide matérielle qui nous a permis de mener ce travail à sa fin.

Nous tenons à remercier le service de Rayons X de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et, en particulier, M. A. J. RENOUPREZ dont l'aide nous a été si précieuse au cours de ces recherches.

Nous ne saurions oublier nos camarades P. BERTICAT et J. F. MAY, qui ont su rendre si agréable l'équipe que nous avons formée dès la création de ce laboratoire et qui ont collaboré à notre travail par de nombreuses et fructueuses discussions.

Enfin, que tous nos camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION	1
--------------------	---

CHAPITRE I : ELABORATION DES EPROUVETTES DE MESURE ET CARACTERISATION DES POLYPROPYLENES EMPLOYES

I. 1. Définition des matériaux utilisés.	5
I. 1. a. Produit de départ.	5
I. 1. b. Préparation des éprouvettes de mesure.....	6
I. 2. Caractérisation des Polypropylènes employés.....	9
I. 2. a. Etude de la masse par viscosimétrie. Contrôle des éprouvettes.	9
I. 2. b. Détermination comparative de la tacticité des matériaux.	10
I. 2. b. 1. Solubilité dans l'éther éthylique....	11
I. 2. b. 2. Solubilité dans le n-heptane.....	11
I. 2. b. 3. Partie insoluble.	13
I. 2. c. Etude infra-rouge des différentes fractions.	17
I. 2. d. Etude comparative de l'oxydation des différen- tes éprouvettes.	23
I. 2. d. 1. Micro-analyse organique.	23
I. 2. d. 2. Dégradation thermique.	24

CHAPITRE II : CARACTERISATION DE LA CRISTALLINITE DES DIFFERENTES EPROUVETTES.

II. 1. Etude aux rayons X.	35
II. 1. a. Mesure de la cristallinité.	35
II. 1. b. Déplacement des raies.	44
II. 1. c. Affinement des raies.	46
II. 2. Mesure de la masse spécifique. Etude dilatométrique des éprouvettes.	48

II. 2. a.	Détermination de la cristallinité à l'aide de la masse spécifique des éprouvettes.	48
II. 2. b.	Détermination du coefficient de dilatation thermique.	49
CHAPITRE III : ETUDE AUX ULTRASONS DES PROPRIETES MECAN- QUES DU POLYPROPYLENE. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA CRISTALLINITE.		
III. 1.	Historique de la méthode.	63
III. 2.	Théorie du phénomène.	64
III. 2. a.	Détermination de l'absorption A en ondes longitudinales et transversales.	69
III. 2. b.	Détermination de la vitesse de propagation en ondes longitudinales et transversales.	75
III. 2. c.	Etude des approximations faites.	76
III. 3.	Description de l'appareillage.	77
III. 3. a.	Montage.	77
III. 3. b.	Processus expérimental.	82
III. 3. c.	Mise au point.	85
III. 3. d.	Etalonnage.	88
III. 3. e.	Performances.	88
III. 4.	Application au polypropylène.	89
III. 4. a.	Données bibliographiques.	89
III. 4. b.	Domaine d'Etude.	92
III. 4. c.	Résultats expérimentaux.	93
III. 4. c. 1.	Vitesses de propagation.	93
III. 4. c. 2.	Tangentes de l'angle de perte. mécanique.	103
III. 4. c. 3.	Modules complexes.	123
III. 5.	Essai d'interprétation des résultats expérimentaux à l'aide d'un modèle rhéologique linéaire.	148
CONCLUSION		163
ANNEXE I		167
BIBLIOGRAPHIE		169

INTRODUCTION

Les essais mécaniques dynamiques permettent d'étudier la réponse d'un matériau soumis à des contraintes variables périodiquement dans le temps. Celles-ci sont en général sinusoïdales et conduisent simultanément à la mesure d'un module et de la fraction de l'énergie transformée en chaleur.

Le module peut être de cisaillement, d'Young, de compressibilité ou bien constitué par une combinaison linéaire des précédents.

Dans le cas de matériaux purement élastiques (solide de Hooke), toute l'énergie fournie est convertie en énergie potentielle, restituée totalement sous forme d'énergie cinétique et, par conséquent, la tangente de l'angle de perte mécanique qui est liée à l'absorption du matériau (fraction dissipée en chaleur) est nulle. Aussi la déformation est instantanément réversible lorsque la contrainte s'annule (Annexe I).

Si le matériau est par contre purement visqueux (liquide newtonien), toute l'énergie transmise est convertie en chaleur. La déformation est liée à la contrainte et demeure constante si on annule cette dernière (Annexe I).

Pour le type de contraintes envisagées, les hauts polymères entrent dans la catégorie des corps viscoélastiques. C'est dire que, sollicités par une force, ils répondent en transformant une partie de l'énergie acquise en énergie potentielle (module) et l'autre en chaleur (absorption). De là, l'application immédiate des déformations dynamiques qui permettent de déterminer simultanément la valeur de ces deux composantes (Annexe I).

En outre, l'étude de l'absorption des ondes mécaniques dynamiques en fonction de la fréquence permet de trouver ou d'élaborer des matériaux insonores dans un certain domaine de fréquences. Ce problème est d'une grande importance dans des domaines

tels que la construction ou l'aviation.

D'autre part, l'absorption étant liée aux vibrations de la molécule, on conçoit aisément son étude aux hautes fréquences où le temps de réponse est tel que toute la chaîne n'a pas le temps de réagir. Dans ce domaine, quelques segments seulement, se mettent à vibrer. De là, découle une bonne interprétation des vibrations de la molécule dans son milieu et des réarrangements coopératifs, à effet réversible, entre unités de monomères voisins (mouvement microbrownien).

Enfin, une mesure de la relaxation est possible puisque le retour de la molécule à sa position d'équilibre n'est pas instantané.

Les appareils commercialisés sont peu courants pour ces études. Il est, de ce fait, nécessaire dans chaque laboratoire de les réaliser. Dans tout le domaine de fréquences explorable, on peut en considérer trois types :

- Ceux travaillant aux basses fréquences (jusqu'à 10 Hz)

Le plus utilisé est le pendule de torsion (1, 2, 3) qui permet d'accéder au module de cisaillement et à la tangente de l'angle de perte dynamique. L'inconvénient d'un tel système est qu'il crée souvent une déformation due au poids du pendule et qu'il est difficile de garder la fréquence constante si on fait varier la température.

- Ceux travaillant aux moyennes fréquences (de 10 à 500 000 Hz)

Un appareil de ce type quelque peu commercialisé est celui de la verge vibrante (4, 5, 6). Celle-ci est soumise à une gamme de fréquences variables. On détermine alors la fréquence de résonance correspondant au maximum d'amplitude de la vibration de l'extrémité libre, et, à partir de cette mesure, le module d'Young. La tangente de l'angle de perte mécanique est calculée d'après l'allure du pic de résonance. Par cette méthode, il est difficile de s'assurer que la déformation demeure constante dans tout le domaine de fréquences exploré, ce qui constitue un inconvénient majeur.

- Ceux travaillant aux hautes fréquences (à partir de 500 000 Hz)(7, 8)

Ce sont des appareils émettant une onde ultrasonore, fréquemment sous la forme d'une impulsion. Celle-ci se propage dans le milieu à étudier avec une vitesse qui est fonction du module. La tangente de l'angle de perte mécanique, dans ce cas, est liée au coefficient d'absorption de l'éprouvette.

Nous avons préféré travailler dans ce dernier domaine de fréquences. Il offre l'avantage de soumettre les éprouvettes à des déformations très petites. Le principe de superposition de BOLTZMANN est alors applicable et la structure n'évolue pas dans le temps. C'est cette dernière qui sera le but principal de notre travail.

Lorsqu'un matériau est soumis à une macro-déformation, il se modifie à tout instant et le module ainsi déterminé ne saurait être attribué à une structure du polymère, mais à une valeur moyenne correspondant à son évolution dans le domaine de déformations étudié. Il est évident que, pour des matériaux amorphes, la variation est beaucoup plus faible puisqu'il y a passage d'un état désorganisé à un autre état désorganisé. Mais, dans le cas de polymères semi-cristallins, des macro-déformations font évoluer la partie cristalline du polymère et, par là même, sa structure. Aussi cette méthode ne saurait être appliquée, ou, du moins, les résultats obtenus ne peuvent rendre compte de la cristallinité du milieu.

L'objet de notre travail est l'étude des relations entre la structure et les propriétés mécaniques dynamiques du polypropylène.

Nous l'avons décomposé en trois parties :

- dans un premier stade, nous avons mis au point une technique d'élaboration des éprouvettes de départ. Elle devait permettre d'obtenir des éprouvettes de structure homogène et une découpe de celles-ci telle qu'il n'en résulte aucune modification notable. D'autre part, nous avons caractérisé les polymères de départ par une étude de la masse moléculaire viscosimétrique, de la tacticité et du degré d'oxydation éventuel.
- le deuxième chapitre traite de la cristallinité des dites éprouvettes. Celle-ci n'étant établie d'une manière formelle par aucune méthode, il nous a semblé bon d'en utiliser au moins trois afin de montrer que l'évolution de la cristallinité se faisait dans le même sens dans tous les cas.
- le troisième chapitre aborde l'étude de la cristallinité du polypropylène à l'aide d'ondes ultrasonores dont nous avons signalé l'avantage au début de cette introduction. Nous avons donc dû réaliser un appareil que nous décrivons dans ce chapitre ainsi que les résultats expérimentaux obtenus grâce à lui. Enfin, nous avons essayé d'élaborer un modèle rhéologique expliquant les phénomènes observés.

CHAPITRE I

ELABORATION DES EPROUVETTES DE MESURE ET CARACTERISATION DES POLYPROPYLENES EMPLOYES

I. 1. DEFINITION DES MATERIAUX UTILISES.

I. 1. a. Produit de départ.

Le polymère dont nous allons entreprendre l'étude est un polypropylène isotactique obtenu par polymérisation du propène $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ sur un catalyseur du type ZIEGLER-NATTA.

Afin d'avoir un large domaine de cristallinité, nous sommes partis de 3 échantillons que nous désignerons par les lettres A, B, C. Ceux-ci peuvent tout d'abord être différenciés par leurs grades : respectivement 4, 20 et 75 (déterminés selon la norme ASTM D 1238 57 T) * . De par leur préparation, ils se présentent sous la forme de granulés contenant des bulles d'air occluses. Comme celles-ci sont une cause d'erreur non négligeable dans la technique des ultrasons, nous avons dû effectuer une opération de calandrage qui a été menée rapidement afin de ne pas oxyder le polymère.

* On détermine la quantité de matière extrudée en 10 mn à travers une filière de 2,095 mm de diamètre maintenue à 230°C quand on applique au piston opérant dans une chambre à extrusion contenant 3 g de polymère, une pression de 5,000 kg .

I. 1.b. Préparation des éprouvettes de mesure.

La technique que nous décrivons au chapitre III implique l'utilisation d'éprouvettes à faces parallèles. Il nous faut donc, d'une part élaborer des plaques de polymère, d'autre part, les usiner de telle sorte que leur épaisseur soit constante à $\pm 1/100$ mm.

Pour les préparer, 2 méthodes sont possibles : la mise en forme par compression et le moulage par injection. Afin d'éviter une recristallisation suivant une direction privilégiée et une structure non homogène des éprouvettes, notre choix s'est fixé sur le premier procédé. Pour cela, nous avons utilisé un moule : il se compose d'un cadre métallique carré dont l'épaisseur est de 1 cm et dont la dimension intérieure du côté est de 10 cm, et de 2 plaques en dural. Ces dernières sont séparées du polymère par une feuille de cellophane qui facilite l'opération de démoulage. Les éprouvettes sont réalisées à l'aide d'une presse à plateaux chauffants maintenant le moule pendant 5 mn à 200°C et sous une pression de 100 kg/cm^2 .

En partant de chaque échantillon initial calandré, nous avons élaboré 2 plaques dont une a été portée pendant un temps donné t à la température de 170°C puis refroidie à la vitesse de 5°C/heure . Au cours de cette opération, qui permet de faire varier la cristallinité du matériau, l'éprouvette a été enveloppée dans une feuille d'aluminium bien adhérente afin de diminuer au maximum les risques d'oxydation.

Pour obtenir un parallélisme des 2 faces, nous les avons ensuite fraisées. Il est nécessaire au cours de cette opération :

- 1°) d'éviter qu'elles subissent un flambage sous la pression de l'étau et sous l'action de l'outil de coupe.
- 2°) de les maintenir, par un choix judicieux des vitesses de coupe et d'avance du chariot à une température telle qu'il n'y ait aucune modification de structure en surface. Or, il ressort des travaux de G. FARROW (9) et de HIROSHI SOBUE et YONEHO TABATA (10) que la température doit pour cela rester inférieure à 120°C .

Nous avons utilisé, au cours de cette opération, une fraise à lames rapportées distantes de 200 mm, une vitesse linéaire de coupe de 50 m/mn et une vitesse d'avance du chariot de 80 mm/mn.

L'homogénéité de structure a ensuite été vérifiée dans chaque cas par une étude aux rayons X en chambre plane de leurs 2 faces et d'une tranche découpée transversalement à celles-ci. Les clichés (fig. I) sont identiques dans les trois cas et ne révèlent pas d'orientation préférentielle.

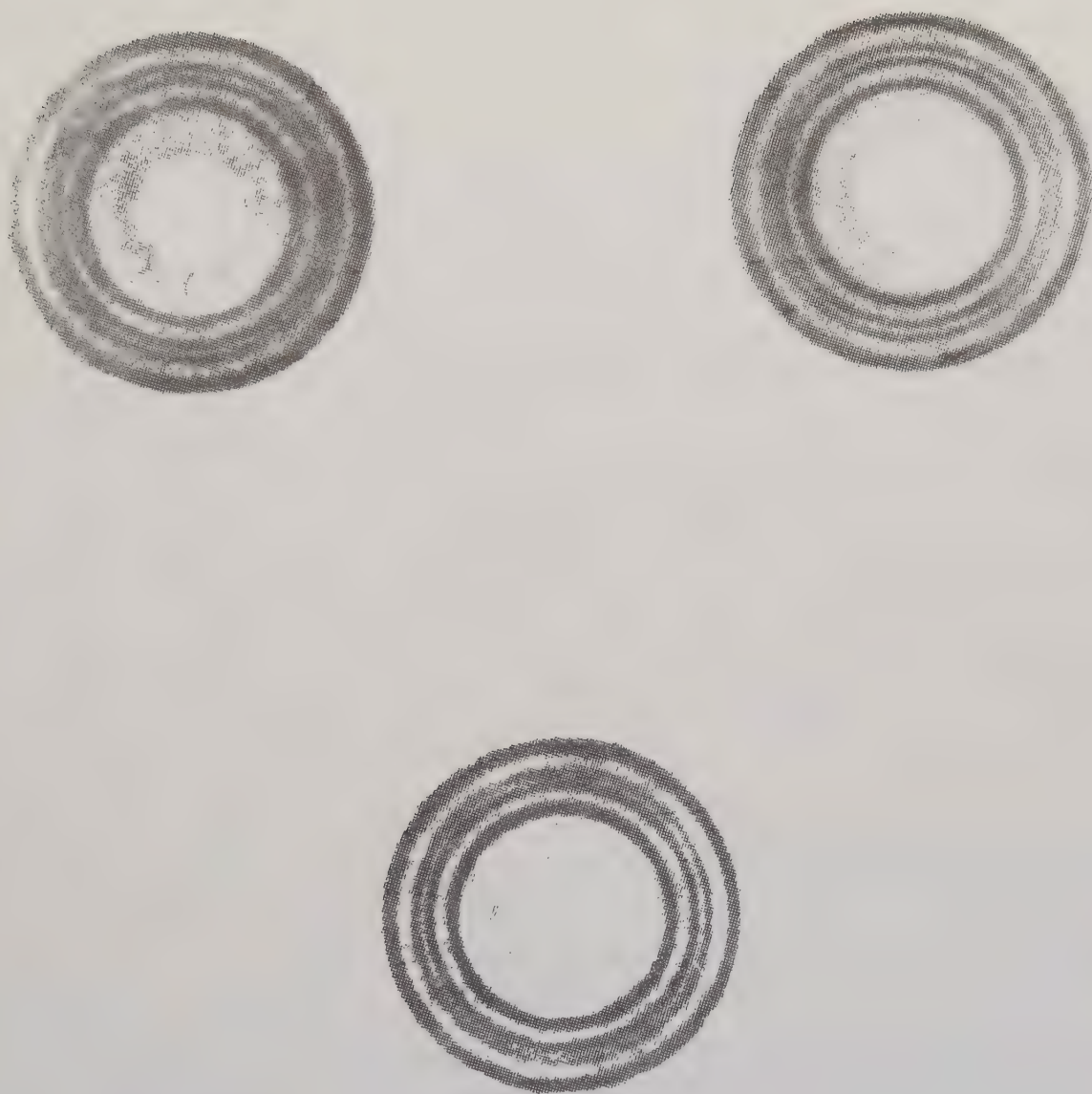


Fig. 1 : Diagrammes de diffraction X du polypropylène.

Nous avons résumé dans le tableau I toutes les indications concernant l'histoire thermique des éprouvettes que nous allons utiliser au cours de notre étude.

Tableau I

N° des éprouvettes	échantillons	Histoire Thermique
I	A	Préparée par compression puis refroidie à l'air
II	A	Id° puis portée à 170°C pendant $t = 1$ heure et refroidie à 5°C/heure
III	B	Préparée par compression puis refroidie à l'air
IV	B	Id° puis portée à 170°C pendant $t = 3$ heures et refroidie à 5°C/heure
V	C	Préparée par compression puis refroidie à l'air
VI	C	Id° puis portée à 170°C pendant $t = 1$ heure et refroidie à 5°C/heure

I. 2. CARACTERISATION DES POLYPROPYLENES EMPLOYES.

1. 2. a. Etude de la masse par viscosimétrie. Contrôle des éprouvettes.

Le polypropylène, comme de nombreux polymères à point de fusion élevé, est insoluble dans les solvants usuels à température ambiante. Aussi, est-il nécessaire d'utiliser des solvants et des températures convenablement choisis tels que la décaline (11) et la tétraline (12) à 135°C.

Notre étude a été conduite au moyen d'un viscosimètre UBBELHODE. Nos mesures ont été faites dans la décaline à 135°C. Le choix de ce solvant se justifie par les travaux de F. DANUSSO et G. MORAGLIO (13) qui ont montré que, dans ce cas particulier, il est

possible de calculer la masse moléculaire à l'aide d'une seule relation de MARK-HOUWINK applicable aussi bien dans le cas de polymères isotactiques que dans celui de polymères atactiques. Ces auteurs proposent la formule que nous utiliserons par la suite :

$$[\eta] = 1,58 \cdot 10^{-2} \bar{M}_w^{0,77}$$

Les matériaux étudiés sont les granulés de départ et des échantillons découpés dans les plaques V et VI. Les résultats concernant les premiers figurent dans le tableau II.

Tableau II

échantillons	$[\eta]$ en C. G. S.	$\bar{M}_w$
A	290	340 000
B	220	240 000
C	182	190 000

Les mesures faites sur les plaques V et VI (élaborées à l'aide de l'échantillon C) conduisent à une viscosité intrinsèque de 183 cm³/g. Il s'en suit que, du point de vue viscosimétrique, la mise en oeuvre des matériaux de départ ne semble pas avoir modifié le polymère, du moins dans la limite de précision de la mesure.

Des résultats similaires ont été obtenus par J. VAN SCHOOTEN et P. W. O. WIJGA (14) qui ont établi qu'une variation de la viscosité intrinsèque en fonction du temps n'est décelable que lorsque le polypropylène est porté à 230°C, température supérieure à celles que nous avons adoptées au cours des opérations de calandrage, de moulage, de recuit et d'usinage.

I. 2. b. Détermination comparative de la tacticité des matériaux.

Conventionnellement, la méthode utilisée pour déterminer la tacticité des polypropylènes consiste à extraire certaines fractions

par des solvants. Cette opération est faite à une température inférieure au point de fusion du polymère (15).

L'éther éthylique à sa température d'ébullition est couramment utilisé pour extraire la partie atactique tandis que les vapeurs d'alcanes dont le nombre de carbone est inférieur à 8 (comme le n-heptane) solubilisent les chaînes à groupements stéréobloqués (16).

Nous nous sommes servis de cette méthode et des solvants précités. Toutefois, des expériences préalables nous ayant montré que le pourcentage de produit solubilisé est fonction de la granulométrie, il nous faut préciser que les résultats qui suivent ne sont que comparatifs. Dans ce but, nous avons prélevé dans chaque cas la fraction contenant des grains de polymère de diamètre compris entre 0,30 et 0,75 mm. Ceux-ci ont été obtenus par broyage sous atmosphère de CO_2 dans un récipient maintenu continuellement à une température inférieure à 0°C , suivi d'un passage sur tamis calibré.

I. 2. b. 1. Solubilité dans l'éther éthylique. Extraction de la partie atactique.

Cette étude a été conduite à l'aide d'appareils à extraction de KUMAGAWA. Comme elle devait être comparative, 3 appareils ont été montés en série et nous avons fait en sorte que la quantité de matière, le reflux et la durée de l'opération soient les mêmes; les conditions et les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau III.

Après évaporation du solvant, et séchage à température ambiante sous un vide de 10^{-1} torr, nous avons obtenu un produit visqueux de couleur orange. Celui-ci a été déposé sur une pastille de KBr et examiné en spectrographie infrarouge (spectre n° 1).

I. 2. b. 2. Solubilité dans le n-heptane. Extraction de la partie à groupements stéréobloqués.

Les résidus des extractions précédentes ont été séchés pendant 12 heures dans une étuve mise sous un vide de 10^{-1} torr. Nous avons alors étudié leur solubilité dans le n-heptane en nous plaçant toujours dans des conditions identiques dans les 3 cas. Celles-ci ainsi que les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau III.

Le solvant contenant le soluté a été chassé à l'aide d'un rotavapor chauffé à 70°C dans lequel nous avons fait un vide de 10^{-1} torr. Cette technique permet de déposer un film de polymère sur les parois du

Tableau III

échantillons	Solubilité dans l'éther éthylique				Solubilité dans l'heptane			
	quantité de matière en g.	temps de l'essai en heures	reflux	solubilité	quantité de matière en g.	temps de l'essai en heures	reflux	solubilité
A	8,370	48	2 gouttes/s	2,3%	7,460	30	3 gouttes/s	3,8%
B	8,389	id°	id°	3,0%	7,568	id°	id°	6,2%
C	8,407	id°	id°	2,3%	7,434	id°	id°	4,8%

récipient. Nous l'avons recueilli et examiné par spectrographie infra-rouge (spectre n° 2).

I. 2. b. 3. Partie insoluble dans les solvants utilisés.

Le résidu a été séché pendant 24 heures sous un "vide" de 10^{-1} torr, dans une étuve portée à 60°C . Nous l'avons alors mis en film au moyen d'un moule (fig. 4) dont le principe de fonctionnement est le suivant : après avoir introduit la quantité de polymère nécessaire (de l'ordre de 1 g) entre 2 feuilles d'aluminium disposées l'une sur le fond du moule, l'autre par dessus la matière à comprimer, nous mettons le piston en place et faisons un vide de 10^{-1} torr. Nous portons alors l'ensemble au moyen d'un collier chauffant qui enveloppe complètement le moule, à la température de 180°C que nous maintenons pendant 30 minutes tout en appliquant sur le piston une pression de 100 kg/cm^2 . Nous annulons alors cette dernière et laissons le moule revenir à la température ambiante. Après avoir rétabli la pression, nous retirons le piston. Le film est légèrement collé aux 2 feuilles d'aluminium. Il suffit de les détacher et de le disposer sur une cellule utilisable en spectrographie infra-rouge. Ce procédé permet d'obtenir un film homogène non dégradé dont l'épaisseur se situe entre 10 et 20/100 de mm. Le spectre n° 3 représente celui de la partie insoluble.

Conclusions.

Le pourcentage de la fraction soluble dans l'éther est du même ordre de grandeur dans le cas des polymères A et C (2,3 %). Par contre, l'échantillon B a une teneur légèrement plus grande en polypropylène atactique (3,0 %)'.

Dans le cas de la solubilité dans le n-heptane, les résultats montrent que le pourcentage de la fraction soluble croît lorsque la masse moléculaire diminue (3,8 % pour l'échantillon A et 4,8 % pour l'échantillon C). L'écart anormal constaté dans le cas de l'échantillon B peut être rapproché de sa plus grande solubilité dans l'éther.

Enfin, si dans tous les cas la partie isotactique est supérieure à 90 %', il faut noter que l'échantillon B est moins stéréorégulier que les autres.

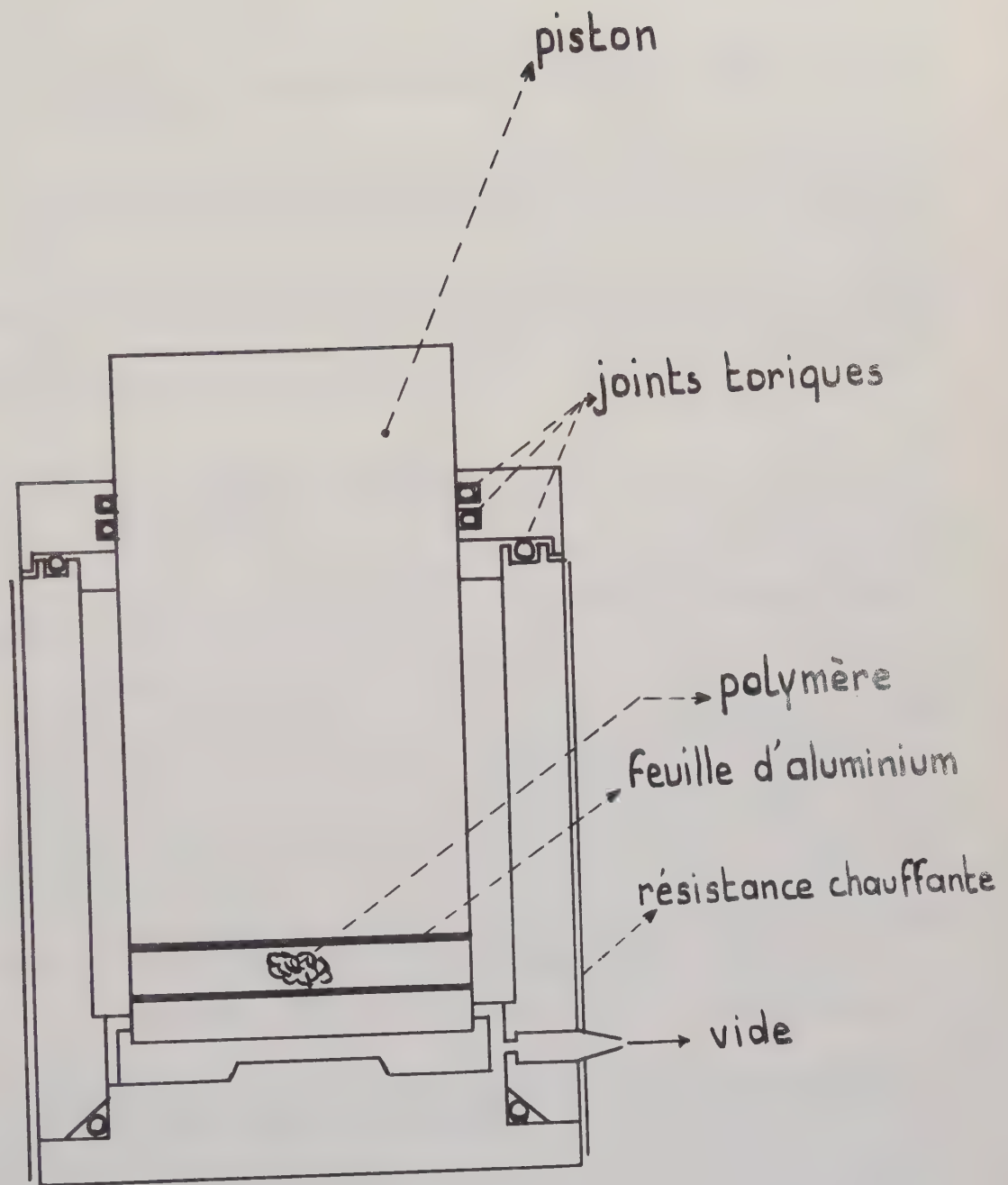


Fig. 2 : Schéma du moule utilisé pour la préparation des films.

I. 2. c. Etude par spectrométrie infra-rouge des différentes fractions.

De nombreux auteurs ont étudié les spectres d'absorption infra-rouge des polypropylènes isotactiques et atactiques (17), (18), (19), (20), (21).

Ces derniers se différencient surtout par la bande d'absorption située à 997 cm^{-1} qui, selon les travaux de R. G. QUINN et de ses collaborateurs (20) permet de déterminer le taux de cristallinité X de l'échantillon. Il est donné par la formule :

$$X = 109 \cdot \frac{A(997\text{ cm}^{-1}) - A(920\text{ cm}^{-1})}{A(975\text{ cm}^{-1}) - A(920\text{ cm}^{-1})} - 31,4 \quad (1)$$

où A représente la densité optique correspondant à la longueur d'onde considérée.

D'autre part, J. P. LUONGO (21) au cours d'une étude approfondie a mis en évidence dans le cas d'un polypropylène oxydé une bande à 3500 cm^{-1} qu'il a attribué à des groupements peroxydiques et 2 bandes à 1750 et 1720 cm^{-1} qui sont imputables à des groupements -C=O . De plus, dans le cas d'un polypropylène atactique commercial, il trouve une bande à 888 cm^{-1} qui disparaît après chloration et qui représente des groupements terminaux du type -C=CH_2 .

Enfin, MACK C. HARVEY et A. D. KETLEY (22) caractérisent les chaînes n -paraffiniques par une bande située à 720 cm^{-1} .

Ces données, appliquées à nos spectres, conduisent aux résultats suivants :

1°) en ce qui concerne la cristallinité, la formule (1) nous donne les valeurs suivantes :

spectre n° 1	$X = 2\%$
spectre n° 2	$X = 33\%$
spectre n° 3	$X = 64\%$

On voit donc que, si dans le cas de la fraction soluble dans l'éther éthylique, le pourcentage obtenu ne saurait être significatif, il n'en est pas de même pour la fraction soluble dans le n -heptane où le pourcentage de cristallinité élevé pourrait être dû en partie aux chaînes isotactiques de basses masses. Ceci est à rapprocher de la variation de la concentration en doubles liaisons (vibration à 890 cm^{-1}) qui décroît

de la fraction soluble dans l'éther à la fraction insoluble. On pourrait donc s'attendre à ce que les masses moléculaires extraites soient croissantes. Ce point a été vérifié par des mesures viscosimétriques faites sur les différentes fractions qui ont conduit à des masses de 15 000 pour la première et de 80 000 pour la fraction soluble dans le n-heptane.

2°) L'examen du spectre n° 1 (fraction soluble dans l'éther éthylique) révèle la présence de bandes d'absorption à 3 500, 1 750 et 1 720 cm^{-1} qui ne se retrouvent pas dans les autres cas. Elles correspondent à une oxydation du polymère, qui se situerait donc au niveau des chaînes atactiques.

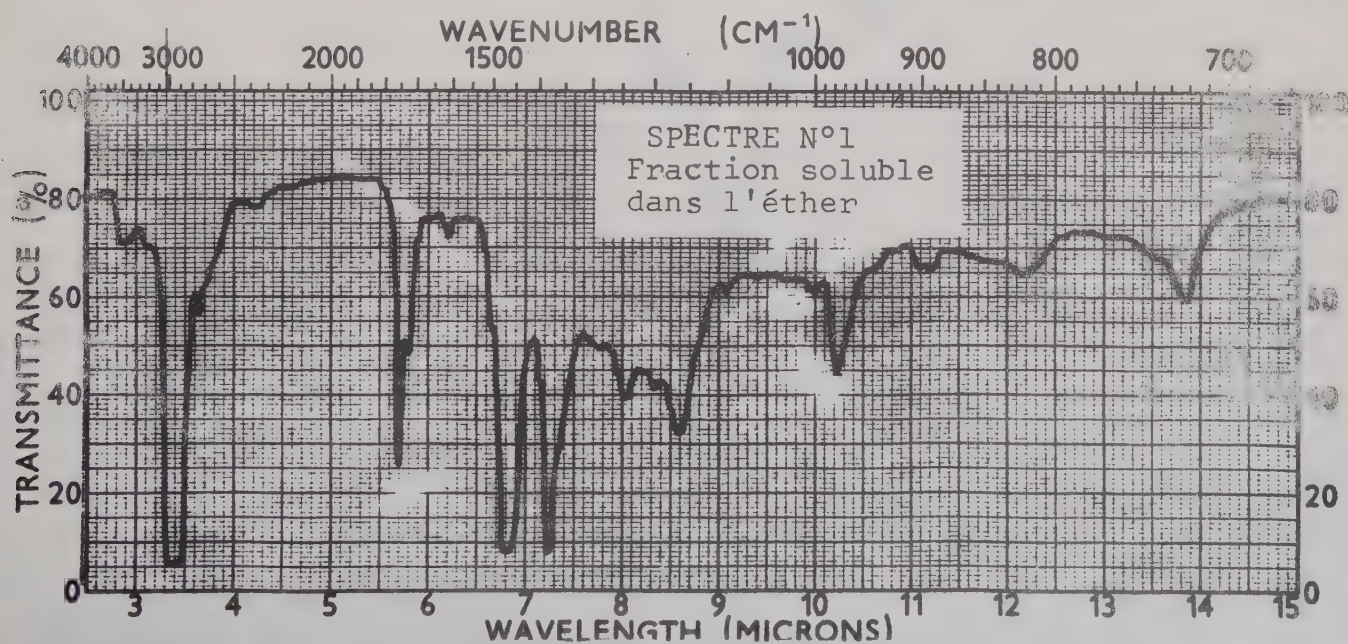
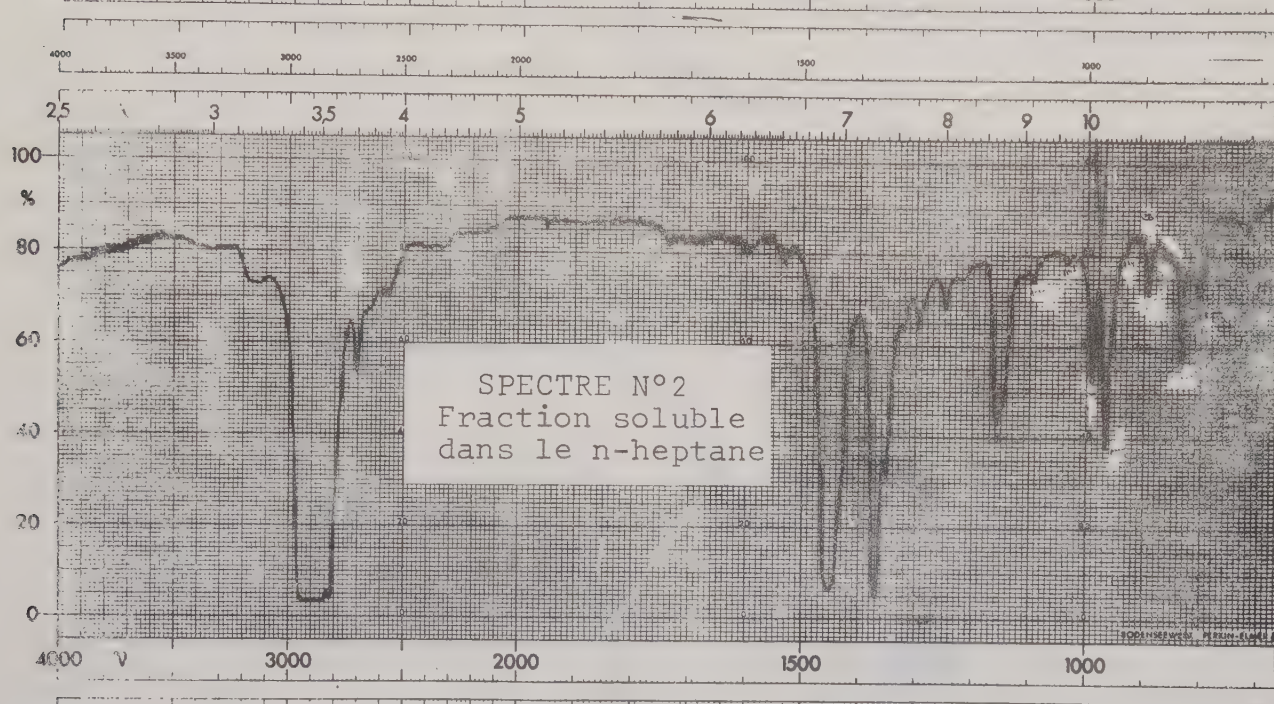
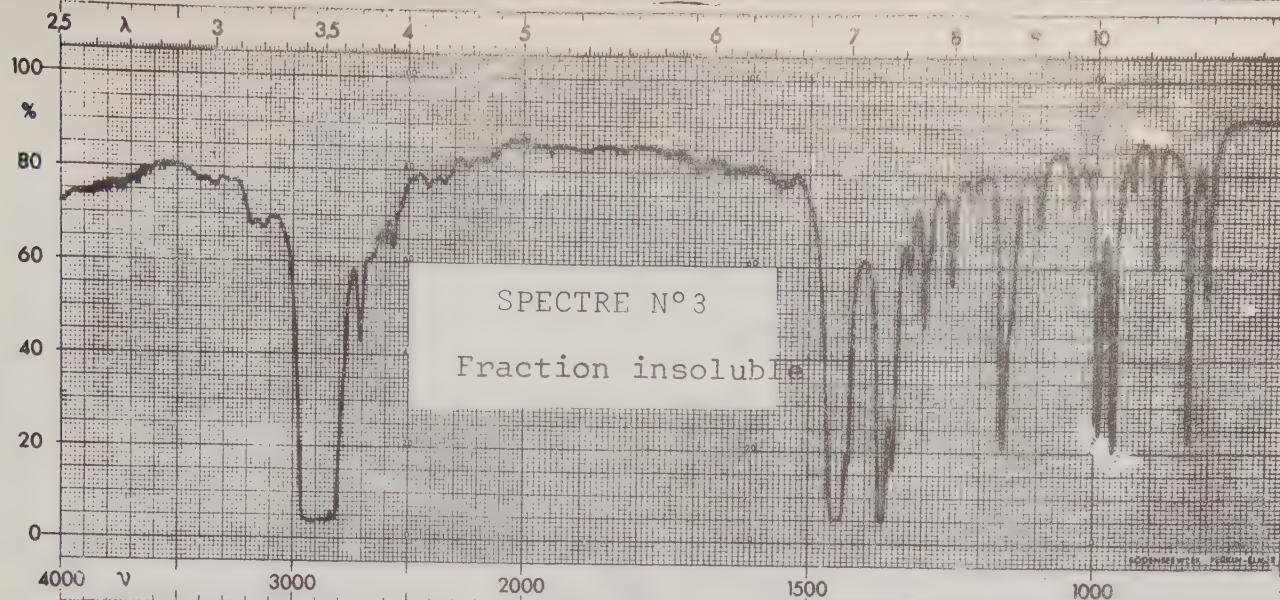
Les travaux concernant l'influence de la structure et de la morphologie sur l'oxydation des polyoléfines sont assez récents et peu nombreux. Une étude faite sur le polyéthylène par G. KAFAVIAN (23) montre qu'elle se fait préférentiellement au niveau des régions non organisées.

Dans le cas du polypropylène, F. H. WINSLOW et ses collaborateurs (24) affirment que, lors d'une oxydation thermique, les cristallites ne sont pas particulièrement vulnérables. C. W. HOCK (25)(26) a étudié l'oxydation du polypropylène par l'acide nitrique à sa température d'ébullition. Elle s'accompagne d'une perte de poids, d'une diminution de la masse moléculaire et d'un gain de la cristallinité qui se stabilisent au bout de 3 heures. Notre conclusion, par contre, est qu'elle se fait au niveau des régions atactiques.

Pour la confirmer, nous avons maintenu à 170°C pendant 12 heures des granulés provenant de l'échantillon A et un échantillon de polypropylène atactique, soluble dans l'éther éthylique, préparé au laboratoire.

Chaque polymère oxydé a été ensuite mis sous forme de film et examiné par spectrographie infra-rouge. Sur la figure 3 se trouve reproduite la partie du spectre située entre 1500 et 2000 cm^{-1} appartenant :

- aux granulés provenant de l'échantillon A avant oxydation (a).
- aux mêmes granulés après oxydation (b).
- à la fraction soluble dans l'éther éthylique avant oxydation (c).
- à la même fraction après oxydation (d).



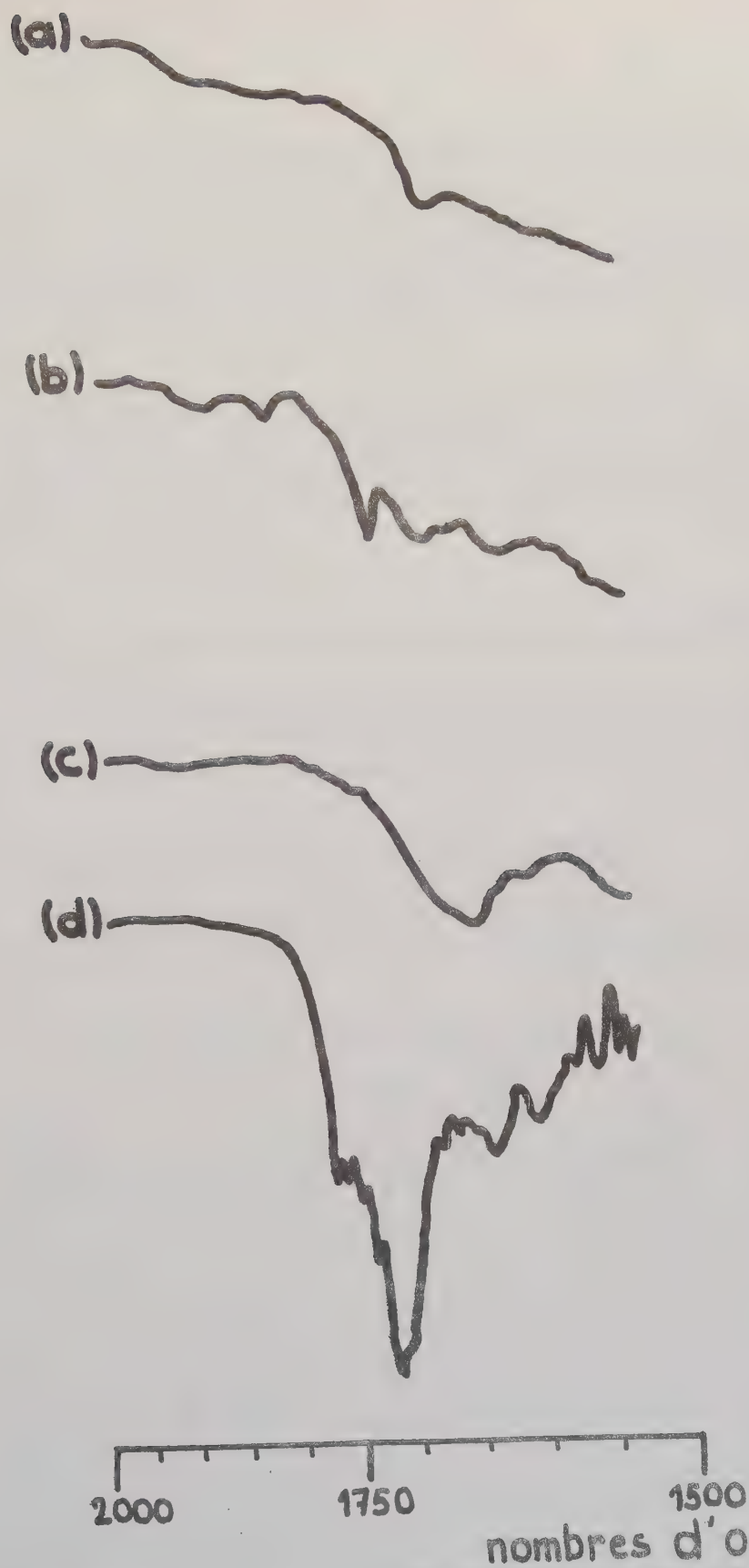


Fig. 3 : Spectre I.R. des polypropylènes avant et après oxydation au voisinage de 1720 cm^{-1} .

Les résultats observés confirment bien l'hypothèse dont nous étions partis, à savoir que la fraction atactique est plus facilement oxydable. D'autre part, le fait que, lors de l'oxydation, nous étions dans les 2 cas au dessus du point de fusion, montre qu'il est difficile d'affirmer qu'elle est influencée par la cristallinité du produit puisque les 2 fractions sont amorphes à cette température.

3°) Enfin, la présence d'une bande d'absorption à 720 cm^{-1} , nette dans le cas de chaînes atactiques (spectre n° 1), moins intense lorsque les chaînes sont constituées par des segments stéréobloqués (spectre n° 2), laisse supposer que dans ces cas, il doit y avoir des enchaînements tête à tête terminaux.

I. 2. d. Etude comparative de l'oxydation des différentes éprouvettes.

Nous avons noté au paragraphe précédent la présence de chaînes de polypropylène oxydées dans la partie atactique du polymère. Il nous a donc fallu étudier la teneur en oxygène de chacune des éprouvettes.

I. 2. d. 1. Etude en micro analyse organique.

Nous avons déterminé le pourcentage de carbone et d'hydrogène par la méthode de DUMAS. Le pourcentage d'oxygène est déduit par différence.

Les résultats figurent dans le tableau IV :

Tableau IV

éprouvettes	C %	H %	O % (déduit)
I	85,34	14,13	0,5 ₃
II	85,63	14,23	0,1 ₄
III	85,58	14,43	0
IV	85,60	14,39	trace
V	85,60	14,39	trace
VI	85,62	14,40	0

Il en résulte que les 2 derniers polymères ne contiennent que des traces d'oxygène. Par contre, il n'en est pas de même du premier. Cependant, il faut noter que l'erreur faite sur chaque mesure étant de $\pm 0,2 \%$, les résultats obtenus, sauf dans le cas de la plaque I, ne peuvent être significatifs. Nous avons donc recherché une autre méthode permettant de mieux préciser l'état d'oxydation des éprouvettes I et II.

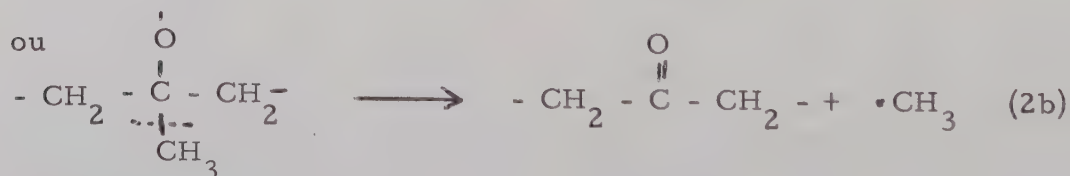
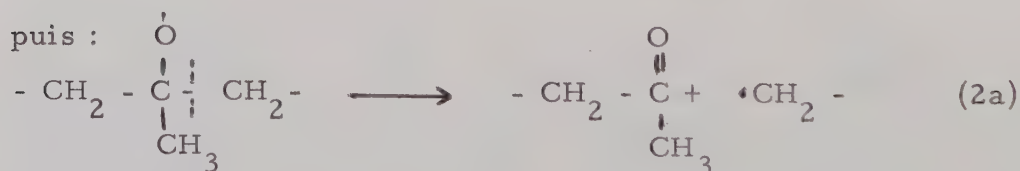
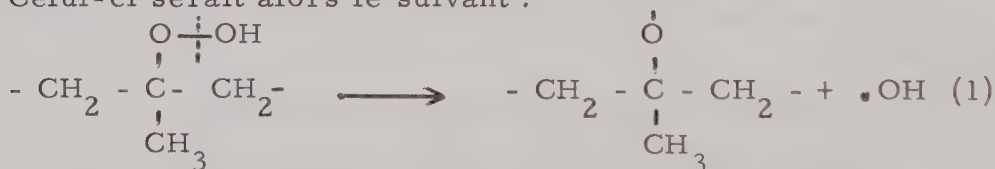
1.2.d.2. Dégradation thermique des différentes éprouvettes.

De nombreux chercheurs ont déjà étudié la dégradation thermique du polypropylène.

S. L. MADORSKY et S. STRAUSS (27) trouvent qu'elle nécessite une énergie d'activation de 58 kcal/mole et attribue cette énergie à une rupture de la liaison C-C.

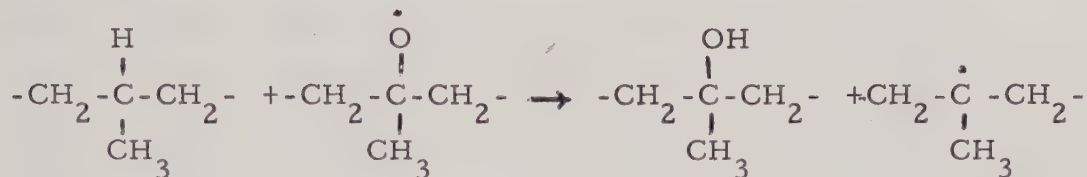
V. D. MOISEEV et ses collaborateurs (28) au cours d'une étude entre 320 et 420 °C trouvent une énergie de dégradation de 55 kcal/mole.

J. V. SCHOOTEN et P. W. O. WIJGA (14) montrent qu'aux basses températures la dégradation du polypropylène nécessite une énergie d'activation qui se situe entre 30 et 40 kcal/mole et émettent l'hypothèse que les groupements peroxydiques initient le mécanisme de dégradation. Celui-ci serait alors le suivant :



Mais s'appuyant sur les travaux de P. GEORGES et A. D. WALSH (29) faits sur des structures similaires, ils en déduisent que seul le mécanisme (2a) peut exister.

On peut avoir également un transfert d'hydrogène intermoléculaire :

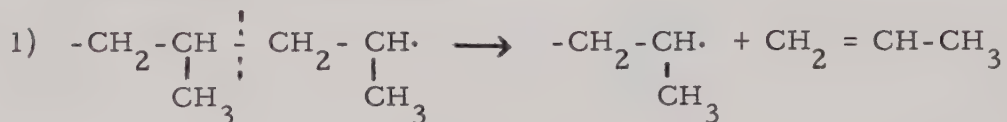


D'autre part, le mécanisme de la dégradation de la chaîne de polypropylène a été décrit par R. SIMHA et ses collaborateurs (30), selon les mécanismes élémentaires suivants :

Réaction d'amorçage :



Réactions de dégradation :

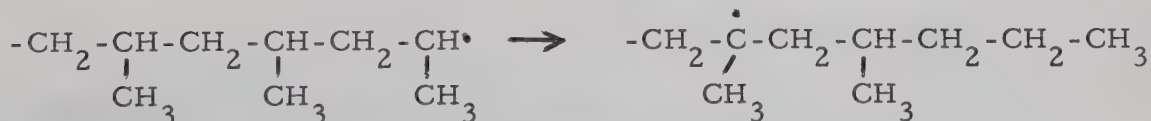


Cette réaction de "dégrafage" est peu fréquente dans le cas des polyoléfines.

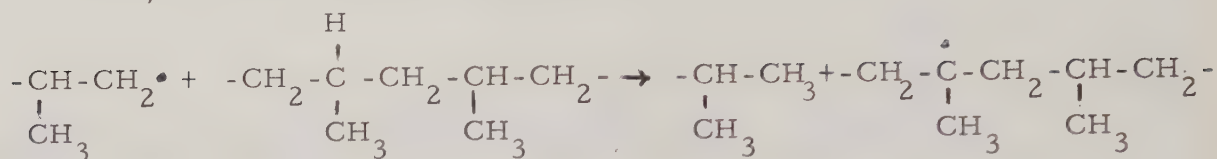
2) transfert intramoléculaire sur le 5e carbone :



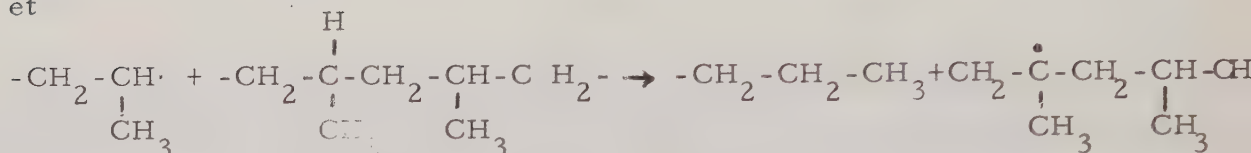
et



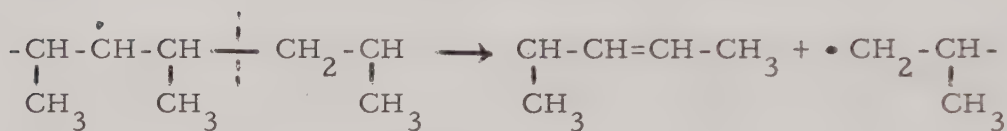
3) transfert intermoléculaire :



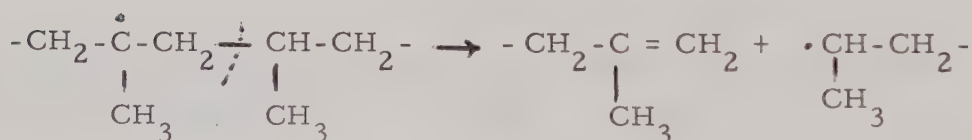
et



4) décomposition :



et



Réaction d'arrêt :



On voit dans tous les cas que la dégradation est amorcée par des radicaux $\text{R}\cdot$. Comme les radicaux peroxydiques se forment à des températures plus basses (puisque'ils nécessitent une énergie plus faible), il s'en suit que la concentration en radicaux d'amorçage sera d'autant plus grande que le polymère est plus oxydé.

Etude expérimentale

Elle a été réalisée à l'aide d'une thermobalance UGINE EYRAUD. Les produits, placés dans une nacelle, sont maintenus sous un faible courant d'azote afin d'éviter toute oxydation de la matière.

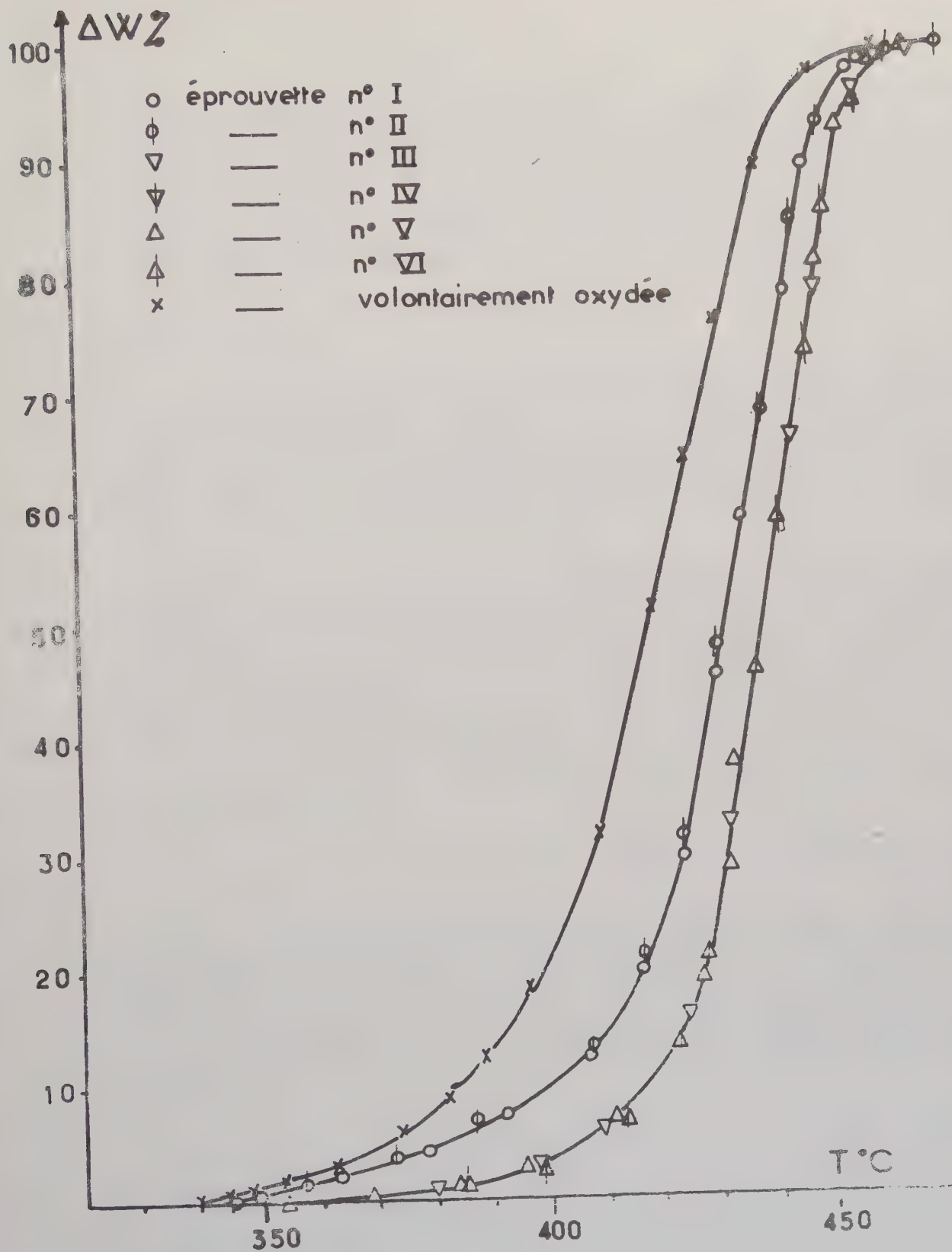


Fig. 4 : Courbes de dégradation thermique.

Nous avons choisi dans tous les cas une montée en température linéaire de 86°C/heure, à partir de la température ambiante. Cependant, nous avons vérifié qu'une montée rapide de 300°C/heure pouvait être effectuée jusqu'à 200°C sans affecter les résultats. L'étude a été menée à l'aide d'échantillons découpés dans les 6 éprouvettes. Les quantités de matière introduites au départ se situent entre 140 et 160 mg. Les courbes de dégradation obtenues sont reportées sur la figure 4.

Interprétations

1°)- On constate que dans le cas des éprouvettes III, IV, V, VI il y a superposition des courbes ce qui prouve, d'une part, que la concentration en groupements peroxydiques est identique (nous la supposons nulle), d'autre part, que l'influence de la masse moléculaire, au moins dans ce domaine, est négligeable. Notons, à ce sujet, que le mécanisme de R. SIMHA ne la fait pas intervenir.

2°)- Le fait que les courbes correspondant au polymère A (qui semble présenter une légère oxydation) ne se superposent pas aux précédentes montre que la dégradation est bien influencée par la teneur en groupements peroxydiques des chaînes de polypropylène. Pour calculer la teneur en oxygène de cet échantillon, nous avons étudié la dégradation thermique de l'échantillon que nous avons volontairement oxydé et dont une partie du spectre est reproduite sur la figure 3 (b).

L'étude de cet échantillon en micro analyse organique donne les résultats suivants :

$$\text{C } \% = 84,93 \qquad \text{H } \% = 14,32 \qquad \text{O } \% \text{ (déduit) } = 0,75$$

La courbe de dégradation thermique est reportée sur la figure 4. En supposant que le pourcentage de la perte de poids est proportionnel à la concentration en chaînes oxydées, et que le mécanisme de dégradation à 370°C n'est dû qu'aux seuls radicaux peroxydiques, on obtient dans le cas de l'échantillon A un pourcentage d'oxygène égal à 0,5 %, valeur comparable à celle obtenue par la méthode de DUMAS (tableau IV).

CHAPITRE II

CARACTERISATION DE LA CRISTALLINITE DES DIFFERENTES EPROUVETTES

L'élaboration d'un polymère présentant un certain pourcentage de segments de chaîne ordonnés implique deux conditions :

1°) Une condition dite de "cristallisabilité" nécessitant une régularité de configuration des différents segments le long de la chaîne, ce qui est le cas, par exemple, des polypropylènes isotactiques et syndiotactiques. Sur cette base, S. NEWMAN (31) et R. L. MILLER (32) ont construit une théorie permettant d'estimer la stéréorégularité des chaînes de polymère. Nous ne la développerons pas dans le cadre de notre étude, considérant que l'état actuel de nos connaissances ne permet pas de calculer la cristallisabilité.

2°) La cristallisation du polymère entraînant dans le milieu un arrangement des chaînons tel qu'il y ait formation de cristallites, c'est-à-dire de microstructures cristallines. A ce sujet, différentes théories ont été proposées :

a/ La théorie des micelles frangées décrites par O. GERNGROSS et ses collaborateurs (33) et par O. KRATKY et H. MARK (34) (fig. 5A) qui prévoit qu'une chaîne de polymère peut participer à l'élaboration de plusieurs cristallites et à la phase amorphe, les chaînes organisées étant parallèles les unes aux autres. Cette théorie est étayée par le fait que la longueur d'une chaîne macromoléculaire est supérieure à celle d'une cristallite. Elle permet de décomposer macroscopiquement le polymère

en deux phases rigoureusement indépendantes : une phase cristalline et une phase amorphe complètement désorganisée.

b/ La théorie décrite par A. KELLER et ses collaborateurs (35) et par E. W. FISCHER (36) (fig. 5B) qui provient de l'étude de la morphologie d'un monocristal de polymère obtenu à partir d'une solution diluée. Chaque chaîne concrétise une partie du monocristal en se repliant continuellement sur elle même. Cette théorie est mise en défaut par le fait qu'il est nécessaire de relier les cristallites entre eux afin d'expliquer la variation obtenue au cours de mesures mécaniques. En outre, il est difficilement acceptable de concevoir qu'une chaîne puisse s'isoler pour former un monocristal lors du passage de l'état fondu à un état semi-cristallin.

c/ La théorie décrite par R. HOSEMAN (37) (fig. 5C) qui est un compromis entre les deux précédentes et qui ne considère qu'une seule phase dans laquelle les imperfections sont uniformément distribuées.

Cas du polypropylène isotactique

La chaîne de polypropylène isotactique a une configuration hélicoïdale droite ou gauche. L'unité de répétition est constituée par 3 monomères et a pour longueur $6,50 \text{ \AA}$ (38).

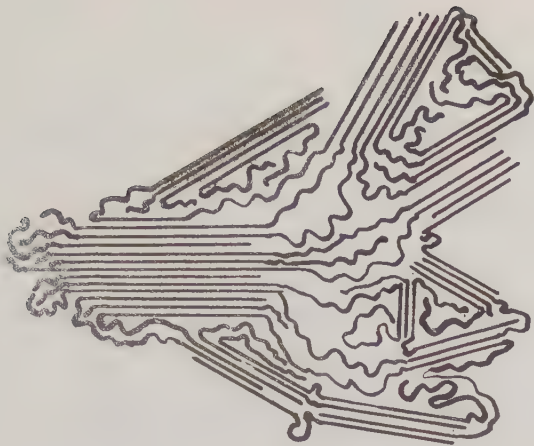
Le cristal se présente sous la forme d'un système monoclinique de dimensions de maille :

$$a = 6,65 \text{ \AA} \qquad b = 20,96 \text{ \AA} \qquad c = 6,50 \text{ \AA}$$

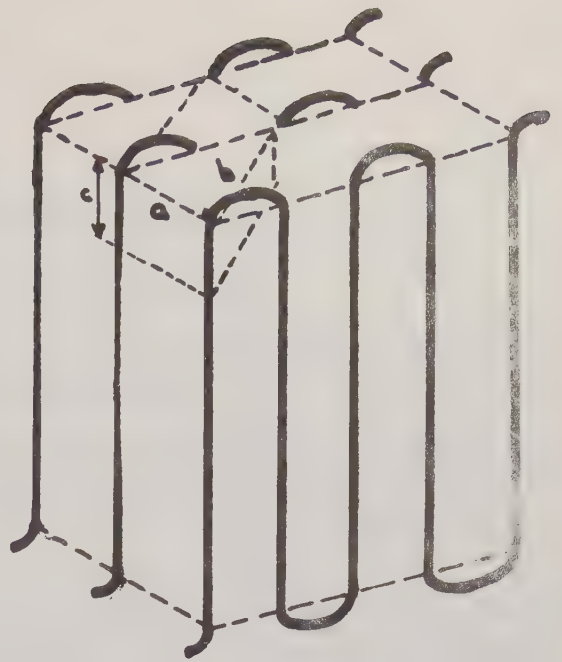
L'angle B que forment les côtés a et c est égal à $99,3^\circ$. On a donc 12 monomères par unité structurale répartis sur les 4 arêtes c (une unité de répétition par arête) (39) (40).

On appelle taux de cristallinité X le pourcentage pondéral de segments de chaîne organisés dans le polymère. Il existe de nombreuses méthodes pour le déterminer. Parmi celles-ci, nous en étudierons deux s'adaptant le mieux à nos éprouvettes de mesure et permettant de les définir le plus correctement possible. Ce sont :

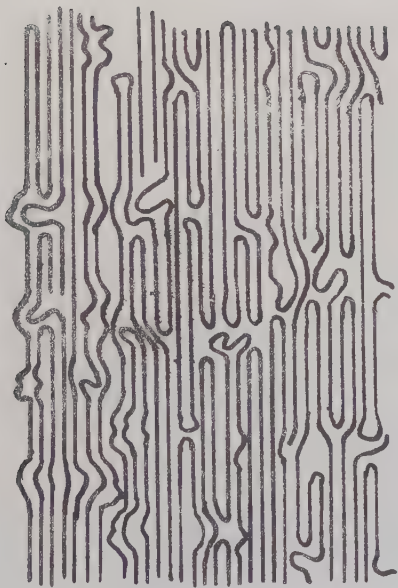
- La diffraction X
- Les mesures de masse spécifique



A



B



C

Fig. 5 : Structures théoriques des polymères semi-cristallins.

II. 1. ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.

Cette technique nous permet d'examiner :

- la cristallinité de chaque éprouvette, déterminée par l'aire des pics et l'aire totale diminuée du fond continu.
- le déplacement des raies entre un échantillon recuit et un échantillon non recuit : celui-ci provient d'une modification de l'ordre à courte distance provoquant une variation de la distance réticulaire moyenne.
- la largeur variable des raies suivant leur indice pour un même échantillon et celle des raies de même indice entre 2 échantillons recuit et non recuit. Cette dernière variation peut être due à plusieurs phénomènes : évolution de la taille des cristallites ou imperfections dans l'ordre à courte distance. Ces 2 phénomènes pourraient être théoriquement séparés par l'examen de l'élargissement des raies d'ordre différent qui seraient due à la dimension des cristallites et non à la distorsion. Cela est malheureusement impossible dans le cas du polypropylène où les raies aux grands angles ont une faible intensité.

II. 1. a. mesure de la cristallinité.

De nombreux chercheurs ont essayé de déterminer une loi permettant de définir le taux de cristallinité d'un polymère en fonction du diagramme obtenu lors d'une étude aux rayons X. Nous utiliserons les résultats obtenus par G. NATTA et ses collaborateurs (41) d'une part, ceux obtenus par A. WEIDINGER et P.H. HERMANS (42) d'autre part.

a) détermination de la cristallinité par G. NATTA et ses collaborateurs

La difficulté majeure de la méthode consiste à évaluer la surface attribuée aux régions amorphes.

Le polypropylène totalement amorphe présente un seul pic étalé entre $2\theta = 9^\circ$ et $2\theta = 27^\circ$ ayant un maximum à $2\theta = 16,3^\circ$. Il est dissymétrique et se décompose en 2 pics symétriques, l'un ayant un maximum à $2\theta = 19,5^\circ$ attribué aux distances de VAN DER WAALS les plus fréquentes, l'autre ayant un maximum à $2\theta = 16^\circ$ attribué à la distance que l'on calculerait si les positions les plus fréquentes des chaînes étaient celles correspondant à un empilement hexagonal compact.

Le polypropylène semi-cristallin présente 4 pics étalés entre $2\theta = 11^\circ$ et $2\theta = 24^\circ$ dus à la phase cristalline. Ils correspondent aux plans (110), (040), (130) et (111) + $\begin{pmatrix} 131 \\ 041 \end{pmatrix}$.

La surface attribuable aux régions amorphes peut être tracée à partir des 4 données suivantes :

- une ligne de base déduisant le fond continu,
- un maximum situé à $2\theta = 16,3^\circ$ et tangent au minimum de la courbe située entre les pics (110) et (040),
- un point à $2\theta = 14,8^\circ$ distant de la ligne de base des 9/10 de ce maximum,
- 2 points sur la courbe à $2\theta = 11,5^\circ$ et $2\theta = 23^\circ$.

L'intensité diffractée de chaque pic, correspondant à sa surface, est corrigée par un coefficient (qui tient compte des facteurs de polarisation, de LORENTZ et de structure atomique) de la forme

$$1/P(\theta) \cdot f^2(\theta)$$

Chacun d'eux a été calculé par G. NATTA et ses collaborateurs, et figure dans le tableau V.

Tableau V

pic	facteur correctif
amorphe	$6,9 \pm 0,1$
(110)	3,06
(040)	5,18
(130)	6,89
(111) + (131)	10,30
(041)	

Si I_1, I_2, I_3, I_4 , sont les intensités respectives de chacun des pics de cristallinité précédemment définis, l'intensité totale I_c due aux cristallites est donnée par :

$$I_c = 3,06 \cdot I_1 + 5,18 \cdot I_2 + 6,89 \cdot I_3 + 10,30 \cdot I_4$$

Le taux de cristallinité X du polymère est alors égal à :

$$(2) \quad X = 100 \frac{I_c}{I_c + 0,9 \cdot 0,6 I_a}$$

I_a étant l'intensité diffractée de la bande amorphe.

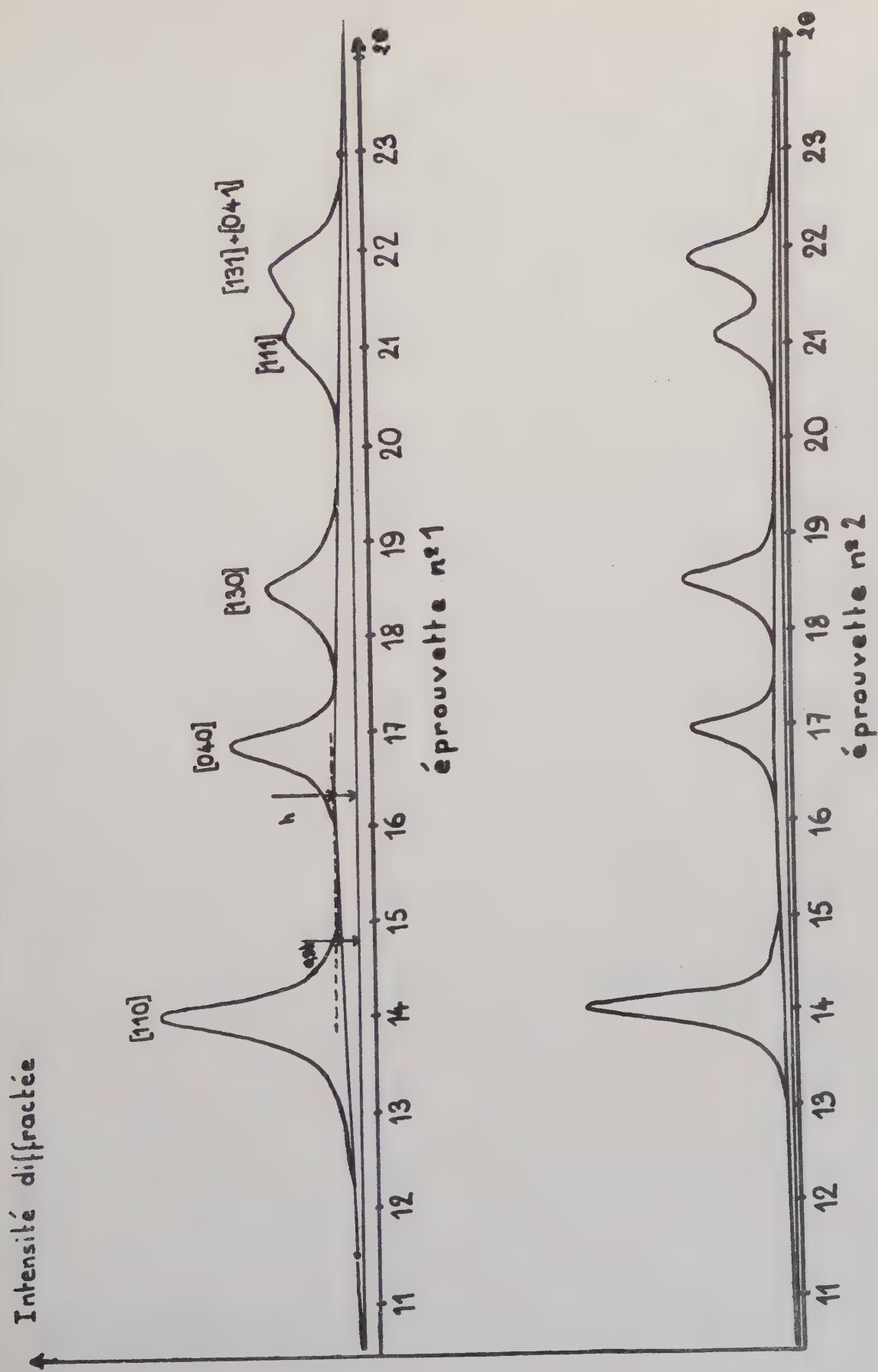


Fig. 6 : diagrammes RX enregistrés au diffractomètre

Intensité diffractée

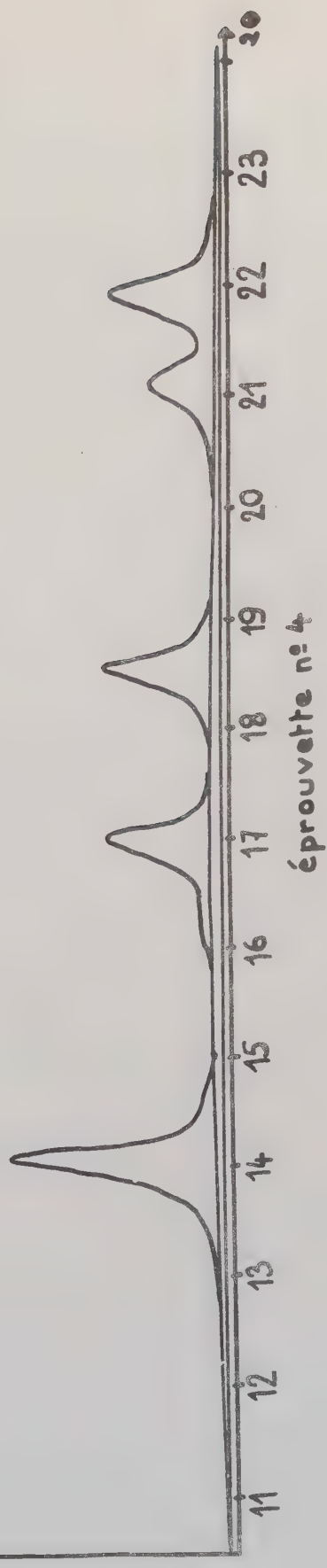
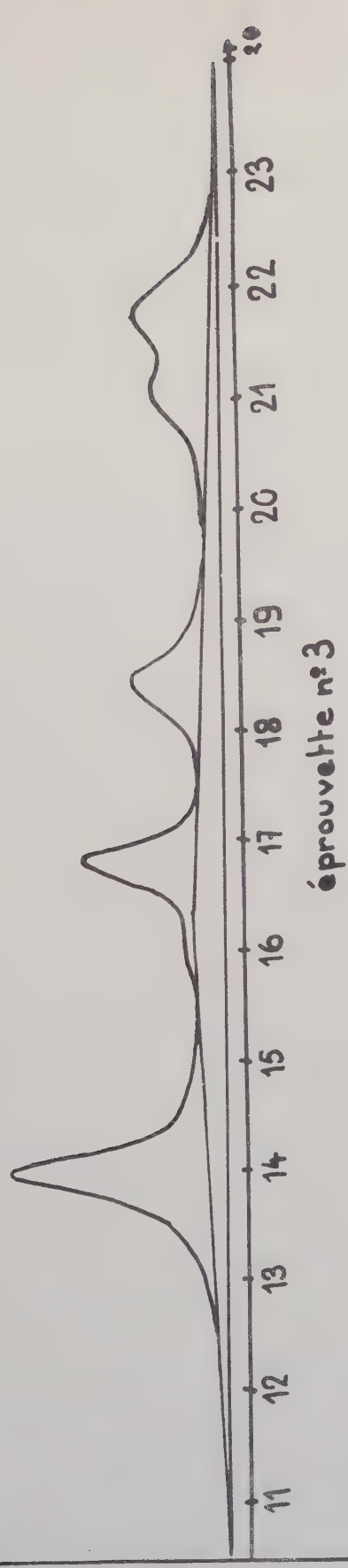


Fig. 7 : diagrammes RX enregistrés au diffractomètre

Intensité diffractée

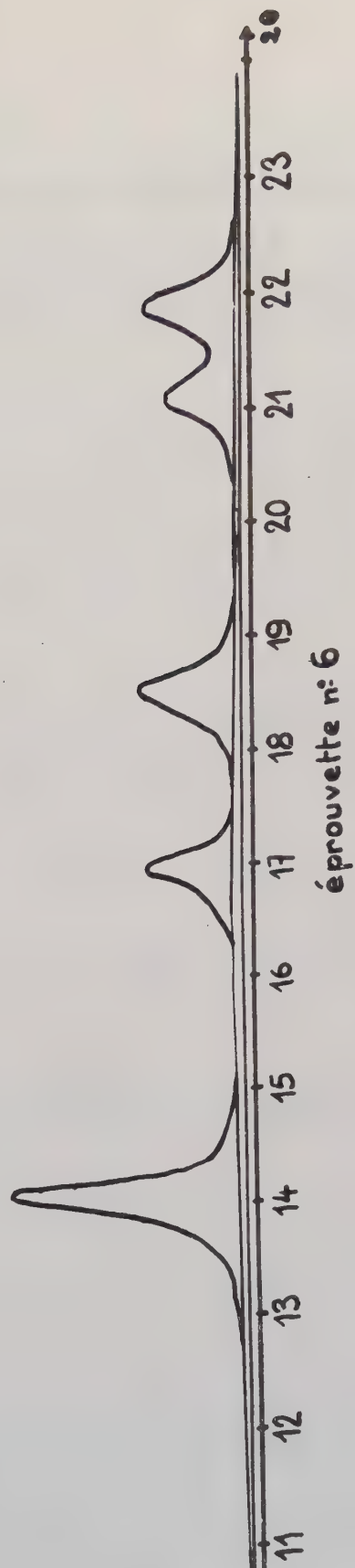
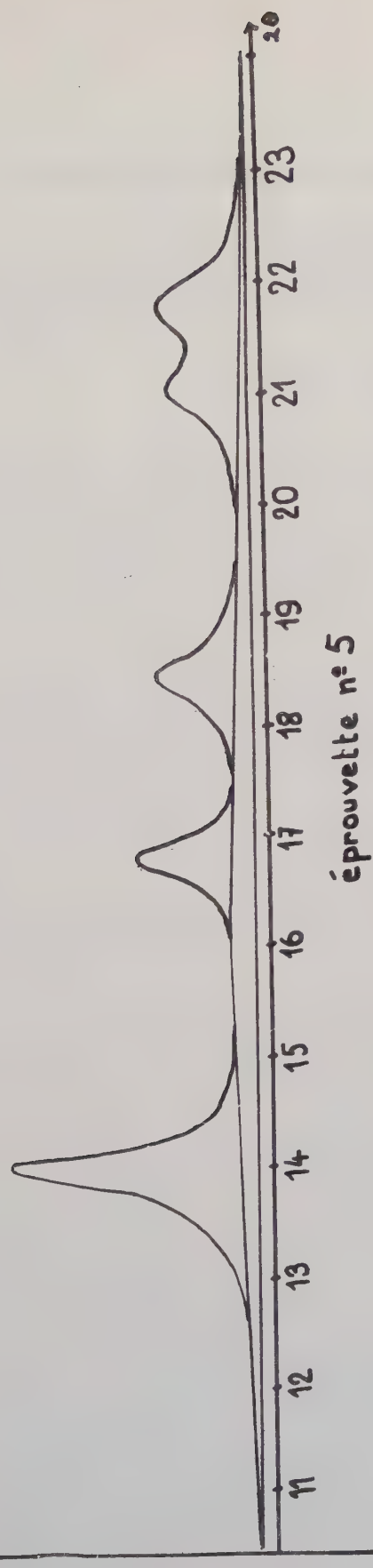


Fig. 8 : diagrammes RX enregistrés au diffractomètre

b) détermination de la cristallinité par A. WEIDINGER et P. H. HERMANS

Elle ne nécessite pas de facteur correctif. La surface correspondant aux régions amorphes est tracée comme précédemment. Cependant, ces auteurs critiquent la théorie de G. NATTA et de ses collaborateurs :

- quant à la validité du facteur 6,9 ;

- sur le fait que les facteurs correctifs attribués à chaque pic ne tiennent pas compte du coefficient de DEBYE, et que le rapport des intensités diffractées entre les autres pics et le pic (040) variant avec l'éprouvette de mesure [ce qui pourrait être dû à des modifications de structures cristallines (43)] , il est difficile d'attribuer à chaque pic un facteur correctif sans tenir compte de ces modifications.

Aussi, ont-ils cherché une relation liant l'aire totale cristalline à l'aire totale amorphe. Si A , C , A_a et A_c représentent respectivement l'aire d'un polymère purement amorphe, l'aire d'un polymère purement cristallin, les aires amorphe et cristalline d'un polymère partiellement cristallisé, on a les relations suivantes :

$$A_c = X \cdot C / 100 \qquad A_a = (100-X) A / 100$$

ce qui permet de calculer $X = 100 / \left(1 + \frac{A \cdot A_a}{C \cdot A_c} \right)$ connaissant A/C .

Ils trouvent $A/C = 1,297$

La relation de A. WEIDINGER et P. H. HERMANS est donc:

$$(3) \quad X = 100 \left(1 + 1,297 \frac{A_a}{A_c} \right)$$

Etude expérimentale

Elle a été conduite à l'aide d'un diffractomètre PHILIPS, la vitesse de rotation de l'éprouvette étant de 1/10 de degré par minute. Le rayonnement est celui de la raie K_{α} du cuivre (1,542 Å).

Les diagrammes correspondant aux 6 éprouvettes sont reproduits sur les figures 6, 7 et 8. Dans les conditions de passage précédemment définies, les pics (110), (040) et (130) sont séparés.

Les pics (111) et $\begin{smallmatrix} (131) \\ (041) \end{smallmatrix}$ le sont moins bien sauf dans le cas des éprouvettes recuites où la séparation est plus nette. Nous avons tracé dans tous les cas la surface correspondant aux régions amorphes en nous référant aux indications données par G. NATTA et ses collaborateurs. Nous avons mesuré la surface amorphe et celles correspondant aux pics de cristallinité, puis calculé suivant les 2 méthodes les taux de cristallinité. Les résultats figurent dans le tableau VI.

Tableau VI

éprouvettes	cristallinité suivant (3)	cristallinité suivant (2)	différence entre les 2 mesures
I	57,7 %	64,1 %	6,4 %
II	67,2	72,9	5,7
III	54,0	60,5	6,5
IV	68,7	74,5	5,8
V	60,5	66,5	6,0
VI	70,6	75,9	5,3

II. 1.b. déplacement des raies.

En ce qui concerne le déplacement des raies dû au recuit, on peut admettre qu'il est attribuable à une diminution du paramètre de la maille (provoquant une augmentation des forces de VAN DER WAALS entre chaînes). Nous avons mesuré la position des pics (110) (040) et (130) dans les 6 cas. Les résultats figurent dans le tableau VII.

Ces valeurs nous permettent de calculer les distances réticulaires correspondant à la famille de plan considérée puis les dimensions de la maille.

Le calcul de b grâce au plan (040) conduit à des valeurs variant de 20,84 à 21,11 Å. Des résultats similaires ont été obtenus par H. W. WYCKOFF (44) qui trouve des valeurs allant de 20,80 à 21,2 Å.

Tableau VII

éprouvettes	(110)	(040)	(130)
I	$2\theta = 14^{\circ}1'$	$2\theta = 16^{\circ}51'$	$2\theta = 18^{\circ}28'$
II	$14^{\circ}4'$	$16^{\circ}58'$	$18^{\circ}32'$
III	$13^{\circ}59'$	$16^{\circ}48'$	$18^{\circ}25'$
IV	$14^{\circ}5'$	$17^{\circ}1'$	$18^{\circ}34'$
V	14°	$16^{\circ}49'$	$18^{\circ}28'$
VI	$14^{\circ}4'$	$16^{\circ}58'$	$18^{\circ}32'$

D'autre part R. L. MILLER et L. E. NIELSEN (45) trouvent une valeur de $b = 20,84 \text{ \AA}$.

Le calcul de $a' = a \sin B$ a été conduit à l'aide des pics (110) et (130). Les variations constatées sur ce paramètre sont peu importantes et dans tous les cas inférieures à $0,04 \text{ \AA}$.

Tous les résultats ont été reportés dans le tableau VIII.

Tableau VIII

éprouvettes	b	a' (110)	a' (130)
I	21,05	6,62	6,59
II	20,90	6,60	6,59
III	21,11	6,64	6,61
IV	20,84	6,60	6,59
V	21,09	6,63	6,58
VI	20,90	6,60	6,59

Ainsi, seul le paramètre b diminue d'une manière assez sensible lors du recuit et la maille ne se rétracterait que dans une seule dimension.

II. 1. c. affinement des raies suivant le recuit.

L'affinement des raies constaté au cours du recuit peut provenir soit d'une diminution de la distorsion des mailles (ordre à courte distance), soit d'une augmentation de la taille des cristallites. La seconde hypothèse est la plus plausible, car on peut difficilement admettre que la variation de largeur plus importante dans le cas des raies(hkO) que dans celui de la raie (OkO) soit due à une moins grande distorsion de maille dans la direction Ox alors que le paramètre a ne varie pratiquement pas.

Nous avons mesuré la largeur des pics à mi-hauteur $\Delta_1(2\theta)$ en faisant le rapport de la surface du pic sur sa hauteur. Les résultats, exprimés en minutes d'angle 2θ sont reportés dans le tableau IX.

Tableau IX

échantillons	(110)	(040)	(130)
I	35	29	39
II	25	24	27
III	36	33	42
IV	25	25	24
V	35	29	40
VI	26	25	29

Nous pouvons calculer la dimension moyenne des cristallites perpendiculairement au plan réticulaire considéré (46).

Si L représente cette dimension, on a

$$L = \frac{0,9 \lambda}{\cos \theta_0 \cdot \Delta'(2\theta)} \quad \text{avec} \quad \Delta'(2\theta) = \sqrt{\Delta_1^2(2\theta) - \Delta_2^2(2\theta)}$$

$\Delta_2(2\theta)$, dépendant des conditions d'utilisation du diffractomètre, est obtenu lorsque les dimensions moyennes des cristallites sont supérieures à 1000 Å. Dans notre cas la valeur de $\Delta_2(2\theta)$ est approximativement 8' d'angle 2θ .

Le calcul de L exprimé en Å conduit alors aux résultats reportés dans le tableau X.

Tableau X

épreuves	(110)	(040)	(130)
I	141	173	127
II	203	213	188
III	136	151	117
IV	203	204	204
V	141	173	127
VI	194	204	173

Ces valeurs montrent que le recuit amène dans tous les cas une augmentation de la dimension moyenne des cristallites qui varie entre 20 et 40 % et qui est minimale suivant Oy.

D'autre part, dans le cas des plaques III et IV, cette variation est la plus importante. C'est donc que la grosseur des cristallites est liée au temps pendant lequel on effectue le recuit.

Conclusions

1°) Les mesures de cristallinité montrent que cette étude ne saurait être quantitative. En effet, les théories développées jusqu'à ce jour ne sont pas en accord entre elles puisque les valeurs obtenues en prenant 2 lois différentes ne sont pas identiques. Cependant, il faut noter que l'évolution est la même dans les 2 cas et que la différence entre les 2 valeurs obtenues est constante (environ 6 %). Nous reviendrons sur ce point dans la conclusion de ce chapitre.

2°) Les valeurs de b varient de 20,84 à 21,11 Å. Elles sont d'autant plus faibles que le polymère est mieux recuit. C'est donc que ce dernier implique une amélioration de structure due sans doute à une augmentation des forces de VAN DER WAALS.

3°) Les valeurs de a' obtenues à l'aide du pic (130) varient peu (de 6,58 à 6,61 Å). Le calcul de la masse spécifique du polymère purement cristallin dans les cas extrêmes conduit à des valeurs allant de 0,923 à 0,939 g/cm³. Cette variation est due sans doute à des imperfections au sein des structures cristallines qui diminuent avec le recuit. D'autre part, en considérant en première approximation que chaque cristallite est cubique et que ses dimensions sont celles correspondant

au plan (040), on trouve un nombre de segments de chaîne participant à son élaboration compris entre 4,6 et 11.10^4 . Il s'en suit que plusieurs chaînes participent à la formation du cristallite.

4°) Il nous faut enfin signaler dans le cas des plaques III et IV la présence d'un épaulement qui se situe entre les plans (110) et (040). Il correspond à la forme II du polypropylène, forme hexagonale qui a été mise en évidence par H. D. KEITH et ses collaborateurs (47) qui lui font correspondre le plan (200).

II. 2. MESURE DE LA MASSE SPECIFIQUE. ETUDE DILATOMETRIQUE DES EPROUVETTES.

II. 2. a. détermination de la cristallinité à l'aide de la masse spécifique des éprouvettes.

G. NATTA et ses collaborateurs (48), ont trouvé une loi reliant la cristallinité au volume spécifique (ou à la masse spécifique) du polypropylène. En effet, si V représente le volume spécifique de l'éprouvette, V_a et V_{cr} ceux du polypropylène amorphe et cristallin, on a, en supposant le matériau constitué par 2 phases rigoureusement amorphe et cristalline :

$$V = (X \cdot V_{cr} / 100) + [(100-X) \cdot V_a / 100] \quad (4)$$

Cette équation permet de calculer la cristallinité X d'une éprouvette connaissant V_a et V_{cr} .

$$X = 100 \cdot (V_a - V) / (V_a - V_{cr}) \quad (5)$$

G. NATTA a déterminé les valeurs à 20°C de V_a et de V_{cr} qui sont respectivement égales à 1,163 et 1,067 cm³/g (41) et (49).

L'équation (5) devient alors :

$$X = (1,163 - V) / 9,6 \cdot 10^{-4} \quad (6)$$

Nos mesures ont porté sur des échantillons découpés sur nos éprouvettes. Leur masse spécifique a été déterminée à l'aide d'une colonne "à gradient de densité", constituée par un tube de pyrex thermorégularisé à 20°C dans lequel se trouve un liquide de flottation formé d'un

mélange d'eau et de méthanol. Ce dernier se trouve à une concentration variable le long de la colonne.

Des repères constitués par des flotteurs de masse spécifique connue permettent de déterminer celle de l'échantillon si le gradient de la colonne est linéaire. L'erreur faite sur la mesure est alors de $\pm 0,0002$. Les résultats figurent dans le tableau XI ainsi que les taux de cristallinité déterminés à l'aide de l'équation (6).

Tableau XI

épreuves	I	II	III	IV	V	VI
masse spécifique à 20°C	0,9070	0,9140	0,9070	0,9179	0,9084	0,9170
X	63	72	63	76,6	65,6	75,5

II. 2. b. détermination du coefficient de dilatation thermique des éprouvettes.

Cette méthode consiste à déterminer la variation de volume d'un échantillon de polymère placé dans une cellule, remplie de mercure et préalablement étalonnée, en fonction de la température (50).

a) Appareillage (fig. 9)

La cellule A contenant le polymère et surmontée d'un tube capillaire calibré d'environ 1 mm² de diamètre intérieur est mise en place. On fait alors un vide voisin de 10⁻³ torr à l'aide d'un dispositif constitué par une pompe à palettes BEAUDOIN (qui permet d'abaisser la pression à 10⁻¹ torr) et par une pompe à diffusion de mercure (qui permet de descendre jusqu'à la tension de vapeur saturante du mercure). Ce vide est maintenu pendant 48 heures afin de dégazer l'échantillon. On distille à ce moment le mercure contenu dans le réservoir B et on le recueille dans l'ampoule C. Lorsque cette dernière contient une quantité de mercure suffisante, on fait effectuer à l'ensemble A et C une rotation autour de l'axe X'X. Le capillaire occupe alors une position verticale et le mercure remplit l'appareil de mesure. Lorsque le niveau de mercure situé dans le capillaire se trouve aux environs d'un repère préalablement établi, on revient à la pression atmosphérique à l'aide du robinet D.

L'ensemble cellule-capillaire est placé dans une cuve thermostatisée. Les mesures sont faites à l'aide d'un cathétomètre BOUTY. Elles consistent à déterminer la position du ménisque de mercure par rapport à un trait repère tracé sur le capillaire et qui correspond à un volume défini V_0 .

b) Calcul des coefficients de dilatation cubique des éprouvettes utilisées

Si $\Delta V'$ est la variation de volume correspondant à une variation de température ΔT , on a :

$$\frac{\Delta V'}{\Delta T} = S \frac{\Delta h'}{\Delta T} = V_0 (\alpha_{Hg} - \alpha_p) + V_p (\alpha - \alpha_{Hg}) \quad (7)$$

S étant la section du capillaire, $\Delta h'$ la variation de la position du ménisque de mercure correspondant à ΔT , V_0 le volume à 0°C du réservoir jusqu'au repère défini sur le capillaire, V_p celui à la même température du polymère, α_{Hg} , α_p et α respectivement les coefficients de dilatation cubique du mercure, du pyrex et du polymère.

Si d'autre part, la cellule de mesure est remplie uniquement de mercure, la variation de volume ΔV correspondant à un même ΔT est :

$$\frac{\Delta V}{\Delta T} = S \frac{\Delta h}{\Delta T} = V_0 (\alpha_{Hg} - \alpha_p) \quad (8)$$

Des relations (7) et (8) on peut déduire que

$$\alpha = \frac{S}{V_p} \left[\frac{\Delta h'}{\Delta T} - \frac{\Delta h}{\Delta T} \right] + \alpha_{Hg} \quad (9)$$

C'est cette relation que nous avons utilisée pour déterminer les valeurs de α .

c) Etude expérimentale

Dans un premier stade, nous avons cherché les valeurs de S et de $\frac{\Delta h}{\Delta T}$, valeurs indépendantes de l'échantillon de mesure.

Pour cela, nous avons rempli les dilatomètres uniquement de mercure et nous les avons portés dans une cuve maintenue à la température constante de 36°C.

Nous avons ensuite mesuré la distance h séparant le ménisque de mercure du trait de repère limitant le réservoir et ce pour plusieurs remplissages des cellules.

Si P_i représente le poids total de mercure correspondant au remplissage i , on a

$$S \cdot \rho \cdot (h_i - h_{i-1}) = P_i - P_{i-1} = \Delta P_j$$

ρ étant la masse spécifique du mercure à cette température. Nous avons porté graphiquement les différentes valeurs de ΔP_j en fonction de $(h_i - h_{i-1})$. La pente de la droite ainsi obtenue nous donne la valeur de la section du capillaire.

Nous avons utilisé 2 capillaires et avons trouvé des valeurs de S respectivement égales à 0,805 et 0,820 mm².

D'autre part, afin de déterminer $\frac{\Delta h}{\Delta T}$, nous avons fait une montée en température du bain dans lequel était placée une cellule de mesure uniquement remplie de mercure. Le domaine de température étudié est celui correspondant aux mesures faites sur les éprouvettes (de 20°C à 70°C). Nous avons trouvé respectivement 0,136 et 0,124 cm/°C.

Ces constantes étant déterminées, nous avons étudié le coefficient de dilation cubique des échantillons.

Dans tous les cas, la quantité de matière est la même, ainsi que le niveau du ménisque de mercure au remplissage et la position des cellules dans la cuve. Ces précautions sont prises dans le but de réduire l'erreur due à la morphologie du capillaire et à la correction de colonne émergente.

Les mesures ont conduit aux résultats suivants

Tableau XII

échantillons	I	II	III	IV	V	VI
$\left(\frac{\Delta h'}{\Delta T} - \frac{\Delta h}{\Delta T}\right)$ en cm/°C	0,029	0,022	0,029	0,019	0,024	0,024
$\alpha \times 10^4$	4,2	3,7	4,2	3,4	3,8	3,6

d) C onclusions

On voit donc que le coefficient de dilatation cubique α varie avec le volume spécifique de l'échantillon. Il croît avec ce dernier.

D'autre part, on peut dire que, compte tenu du fait que $\alpha \approx 3 \lambda$, le coefficient de dilatation linéaire λ des éprouvettes varie entre $1,1$ et $1,4 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

CONCLUSION CONCERNANT LA MORPHOLOGIE DES DIFFERENTES EPROUVETTES

1°) - Les polymères étudiés ne sont pas totalement stéréospécifiques et contiennent des chaînes atactiques partiellement oxydées dont le pourcentage pondéral a été estimé inférieur dans tous les cas à 10 %. La partie amorphe de toutes les éprouvettes est de ce fait composée de chaînes isotactiques et atactiques.

2°) - Les mesures de cristallinité ont été comparées : sur la fig. 10 , nous avons porté en ordonnée les valeurs obtenues aux rayons X et en abscisse celles calculées à partir des mesures de masse spécifique. La méthode décrite par G. NATTA et ses collaborateurs conduit à des points qui se situent sur la droite $y = x$. Par contre, les valeurs déterminées à partir de la formule de A. WEIDINGER et PH. HERMANS définissent une droite de pente inférieure à 1. Cependant, si le coefficient $\frac{A}{C}$ est égal à 1,01, les résultats sont alors très proches de ceux obtenus par la première méthode. Ce sont ces derniers que nous utiliserons par la suite.

Il faut remarquer, d'autre part, que les points correspondant aux éprouvettes III et IV ne se situent pas sur cette droite. Cette anomalie est due à la forme II du polypropylène présente dans ces cas et de masse spécifique cristalline différente.

3°) - Il est intéressant d'étudier l'évolution de la dimension des cristallites. Nous avons porté dans le tableau XIII , dans le cas de chaque éprouvette, la cristallinité et la dimension moyenne des cristallites prise suivant le plan (130).

Ce tableau montre qu'il n'existe pas de relation directe entre la cristallinité et la dimension moyenne des cristallites. Pour confirmer l'évolution de cette dernière, nous avons été amenés à utiliser l'analyse thermique différentielle. Celle-ci permet d'associer le point de fusion du polymère à la dimension moyenne de ses cristallites.

Tableau XIII

épreuves	cristallinité suivant (2)	dimension moyenne des cristallites en Å	T° en °K (A. T. D.)
I	64, 1	127	434
II	72, 9	188	443
III	60, 5	117	433
IV	74, 5	204	447
V	66, 5	127	435
VI	75, 9	173	438

Etude des éprouvettes par Analyse Thermique Différentielle

Selon la théorie décrite par B. WUNDERLICH (51) la température de fusion d'un cristallite est liée à sa dimension L par la relation

$$T_m = T_m^\circ \left(1 - \frac{2 \sigma}{\rho L \Delta H_f} \right)$$

où T_m° est la température de fusion d'un cristallite de dimension infinie, σ l'énergie libre par unité de surface, ρ sa masse spécifique et ΔH_f la chaleur de fusion supposée indépendante de la température. Cette formule montre que la température de fusion augmente avec la dimension du cristallite.

Etude expérimentale :

Nous avons utilisé un microcalorimètre PERKIN ELMER DSCI. La vitesse de montée en température est de 8°C/mn. La cellule contenant le polymère est maintenue sous azote afin d'éviter tout risque d'oxydation. Les thermogrammes sont reportés sur la figure 12. La dimension moyenne des cristallites a été comparée à la température correspondant au maximum du pic de fusion dont les valeurs ont été reportées sur le tableau XIII. On constate que le point de fusion augmente avec la dimension des cristallites, ce que la théorie prévoyait.

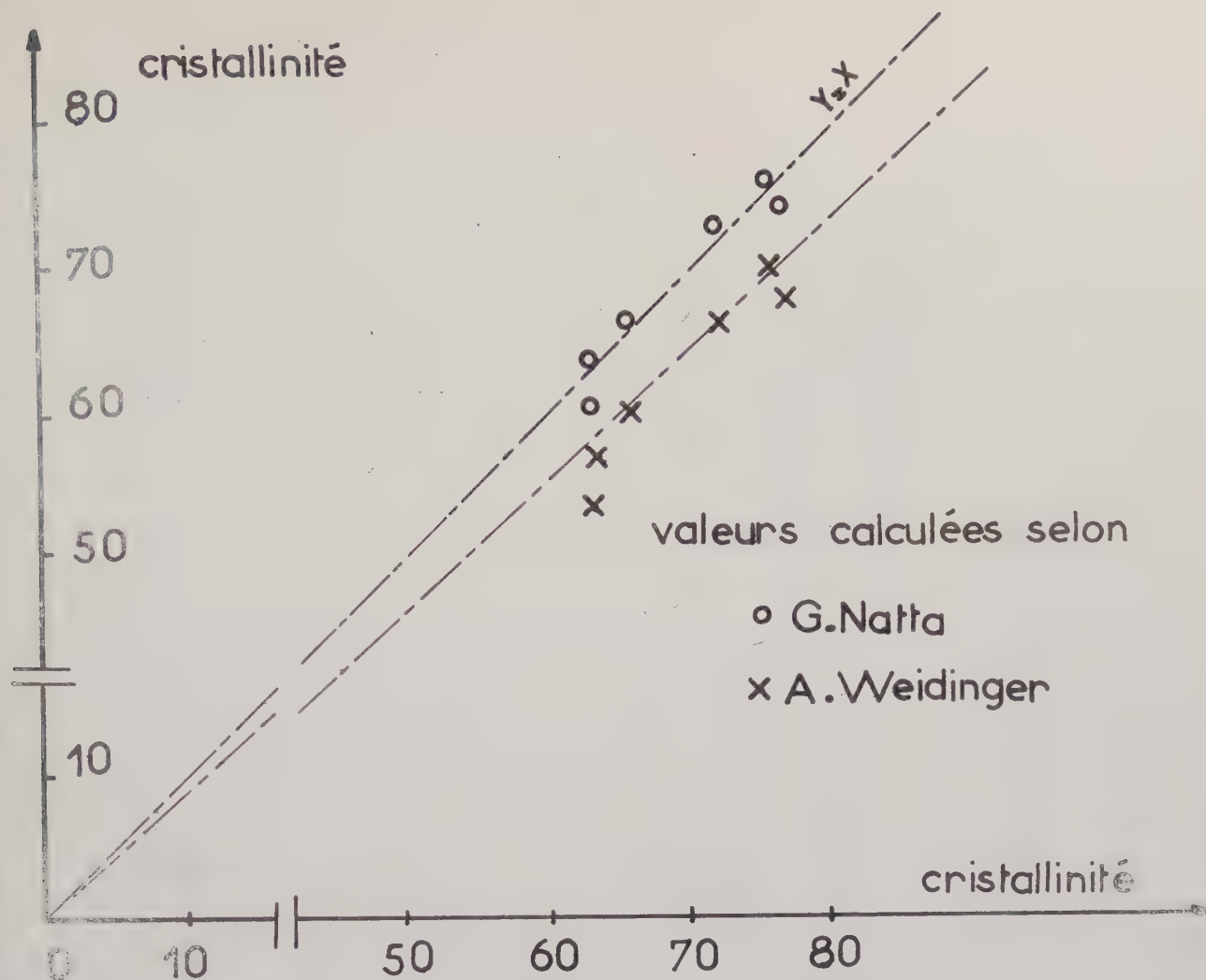


Fig. 10 : Comparaison entre la cristallinité obtenue par RX et par mesure de masse spécifique.

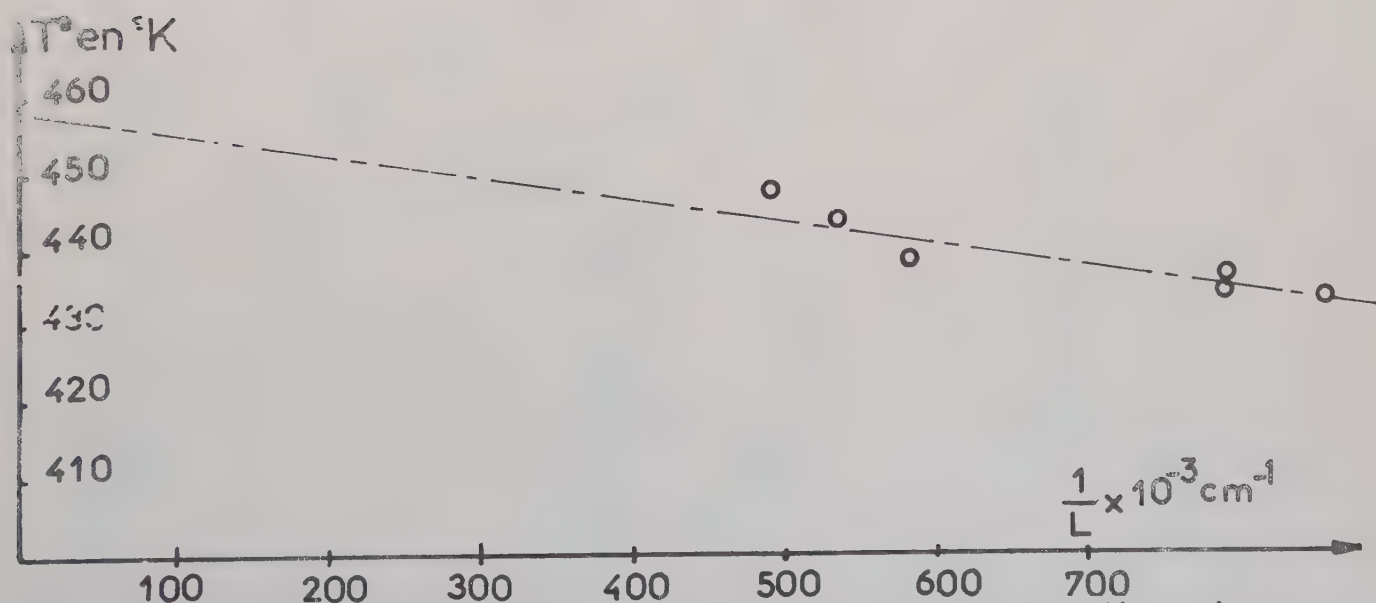


Fig. 11 : Variation du point de fusion en fonction des dimensions des cristallites.

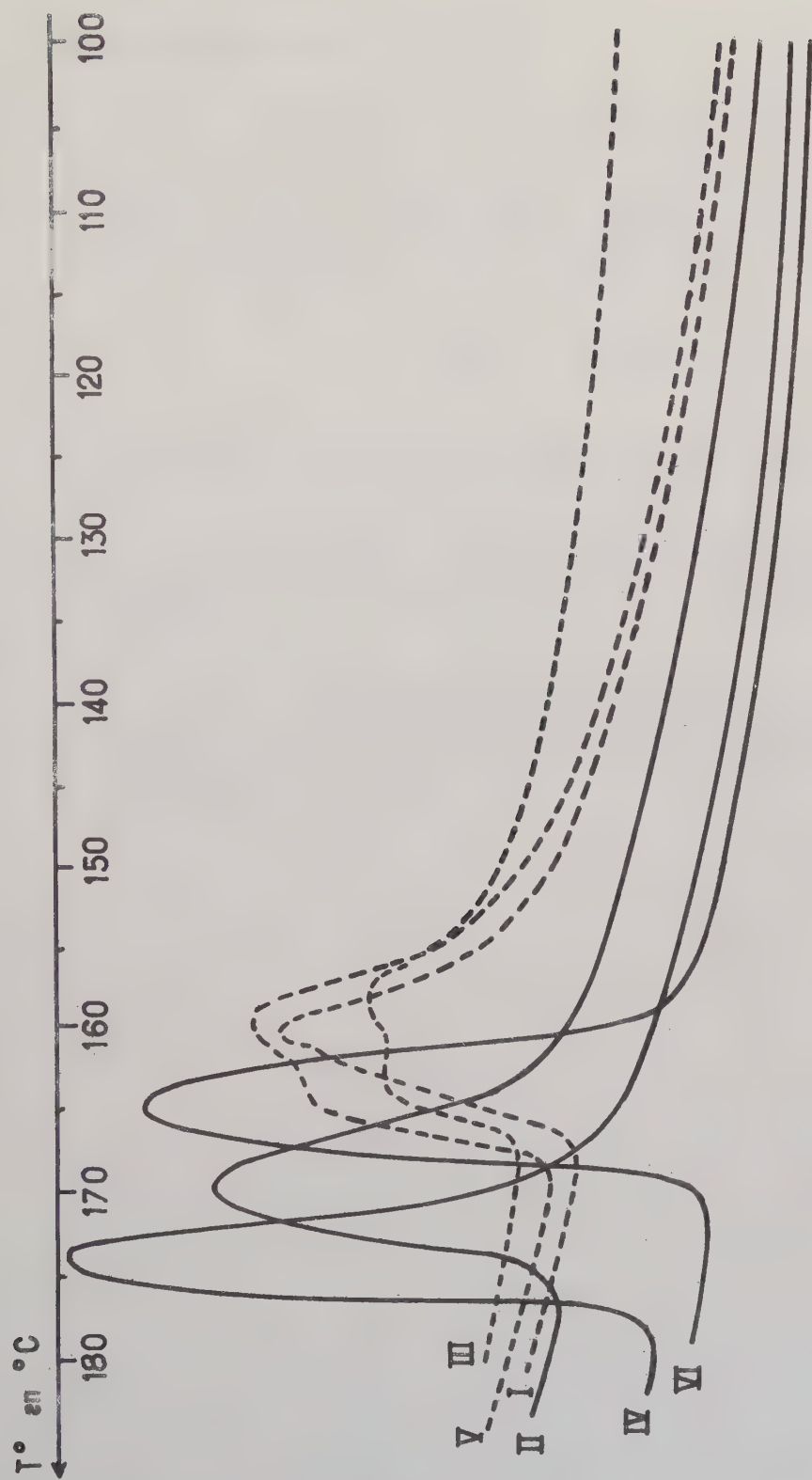


Fig. 12 : Diagramme A. T. D. des différentes éprouvettes.

Interprétation des résultats

La figure 11 représente la variation de T_m en fonction de $1/L$. L'extrapolation faite à $1/L = 0$ conduit à une valeur de T_m° égale à 458°K. La pente de cette droite permet de calculer l'énergie libre par unité de surface σ connaissant ΔH_f . Cette dernière valeur a été obtenue à partir des chaleurs de fusion calculées dans tous les cas grâce à l'air du pic observé, en utilisant la formule

$$\Delta H_f = \frac{\Delta H_{\text{obs}} \times 100}{X}$$

On trouve une valeur moyenne de 35,7 cal/g, qui est peu différente de celle obtenue par R. M. WILKINSON et M. DOLE (52) (35 cal/g).

Le calcul de σ conduit à une valeur de 46 erg/cm² qui est de l'ordre de grandeur de celle obtenue par J. D. HOFFMAN (53) sur le polyéthylène (60 erg/cm²) et par A. PETERLIN et G. MEINEN(54) sur le même polymère (38 ergs/cm²).

4°) - La détermination du coefficient de dilatation linéaire nous permettra de corriger la valeur de l'épaisseur des éprouvettes (mesurée à la température ambiante et à $\pm 1/100$ de mm) dans tout le domaine de température étudié.

CHAPITRE III

ETUDE AUX ULTRASONS DES PROPRIETES MECANQUES DU POLYPROPYLENE . INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA CRISTALLINITE

III. 1. HISTORIQUE DE LA METHODE.

En 1948, A. W. NOLLE et S. C. MOWRY (55), pour la première fois, déterminent la vitesse de propagation et l'absorption d'un train d'ondes longitudinales ultrasonores (émis dans liquide et réfléchi vers l'émetteur) au sein d'éprouvettes de polymères à l'état solide. Leur méthode consiste à comparer le temps mis par le signal pour faire l'aller-retour avec et sans éprouvette sur son trajet.

Depuis, plusieurs chercheurs ont employé d'autres techniques:

- T. R. PROTZMAN (56) utilise la diffraction de la lumière par les ultrasons, technique préconisée par R. LUCAS et P. BIQUARD (57).
- W. C. SCHNEIDER et Ch. J. BURTON (58) mesurent la vitesse de propagation de l'onde ultrasonore par une méthode basée sur l'angle de réflexion totale du faisceau incident.
- A. LEVENE et ses collaborateurs (59), grâce à un interféromètre ultrasonore déterminent la vitesse de propagation de l'onde longitudinale dans différents échantillons de polyéthylène.

Dans le cas de l'onde transversale, A. W. NOLLE et P. W. SIECK (60) puis J. R. CUNINGHAM et D. R. IVEY (61) fixent leurs

épreuves sur un quartz de coupe Y.

Depuis une dizaine d'années, la technique des ultrasons s'est nettement améliorée et a permis l'étude simultanée des vitesses et des absorptions longitudinales et transversales.

Pour cela, R. KONO (62) utilise des échantillons de différentes épaisseurs et fait varier l'angle d'incidence du faisceau sur son éprouvette de mesure.

Notre méthode (fig. 13) a des similitudes avec celle déjà décrite par R. BUVET (63) et H. A. WATERMAN (64). Elle consiste à émettre un bref train d'ondes longitudinales à l'aide de la céramique E (émettrice) dans un milieu porteur (eau permutée) puis à le capter, après traversée de ce liquide, par une autre céramique R (réceptrice) couplée à l'amplificateur vertical d'un oscilloscope déclenché par un signal extérieur (ligne de retard). Une plaque de polymère à faces parallèles interposée sur le trajet du faisceau permet la mesure de la vitesse de propagation et de l'absorption de l'onde longitudinale si l'angle d'incidence est nul. Dans le cas contraire, on a formation de 2 ondes au sein du matériau. L'une est longitudinale, l'autre transversale. A partir d'une certaine valeur de l'angle d'incidence, seule la seconde est transmise. La mesure de la vitesse de propagation et de l'absorption dues à ce type d'ondes est alors possible.

III. 2. THEORIE DU PHENOMENE.

La propagation d'une onde ultrasonore dans un milieu visco-élastique peut être décrite au moyen de deux types d'ondes pour lesquels le champ de vecteurs déplacements $\vec{U}$ est respectivement :

- sans rotationnel pour l'onde longitudinale L ,
- sans divergence pour l'onde transversale T.

Si M^* représente la valeur complexe du module mécanique relatif à l'onde considérée, l'équation de propagation peut être exprimée dans les deux cas sous la forme commune :

$$(1) \quad \Delta \vec{U} = \frac{\rho}{M^*} \frac{\partial^2 \vec{U}}{\partial t^2}$$

où ρ représente la masse spécifique du milieu. Aux fréquences ultrasonores et pour une valeur de la longueur d'onde de la vibration inférieure à l'épaisseur du milieu, on a :

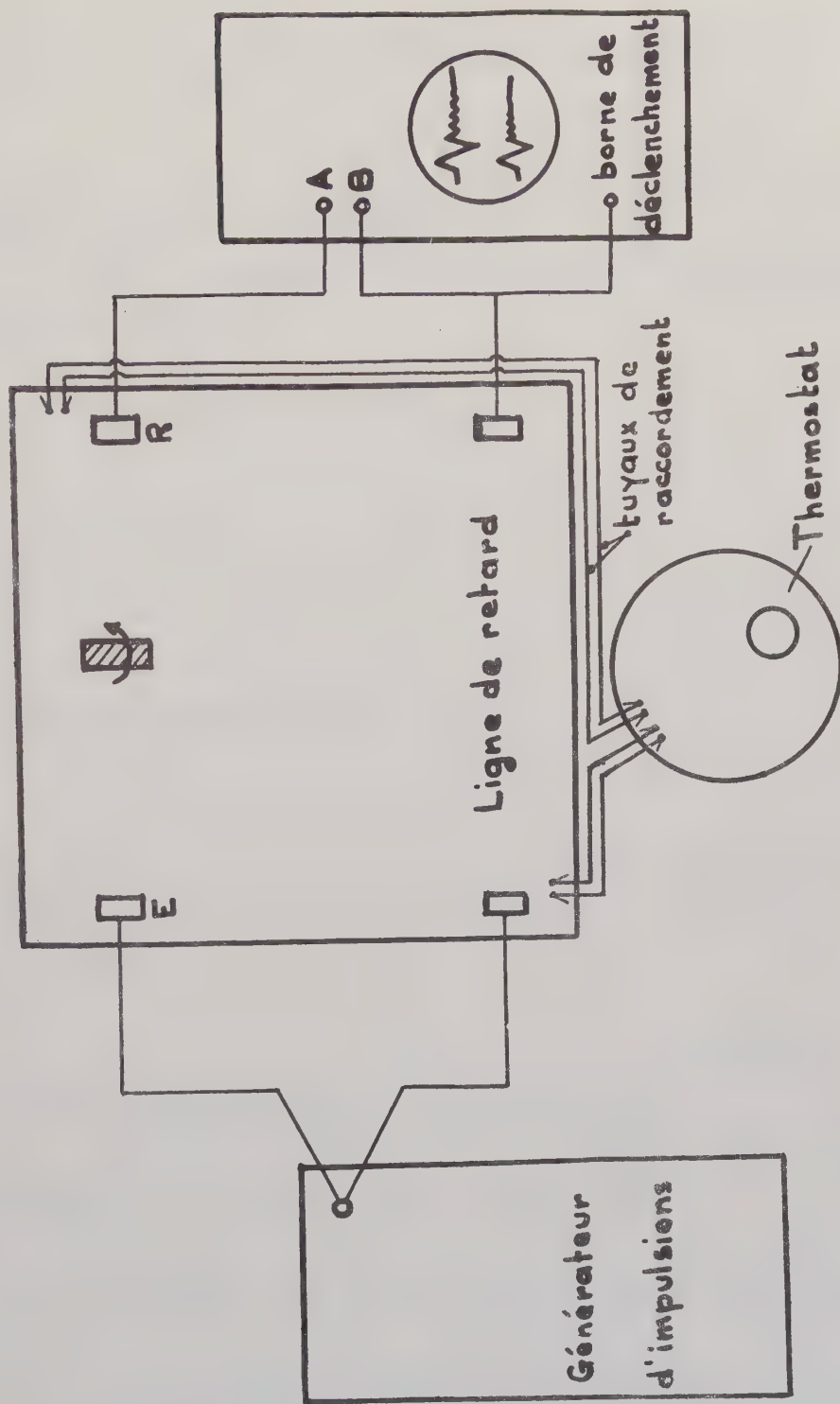


Fig. 13 : Schéma de principe de l'appareillage de mesure aux hautes fréquences.

$$\begin{aligned} M^* &= K^* + 4 G^* / 3 && \text{dans le cas de l'onde L ,} \\ M^* &= G^* && \text{dans le cas de l'onde T .} \end{aligned}$$

K^* et G^* étant respectivement les valeurs complexes des modules de compressibilité et de cisaillement.

Si la propagation se fait suivant la seule direction Ox, l'équation (I) va se réduire à :

$$(2) \quad \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = \frac{\rho}{M^*} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2}$$

La solution de ce système est de la forme :

$$(3) \quad U = U^0 e^{j\omega t - \theta^* x}$$

Posons : $\theta^* = A + jB$

La relation (3) va pouvoir alors s'écrire :

$$(4) \quad U = U^0 e^{-Ax} e^{j(\omega t - Bx)}$$

On voit que A représente le coefficient d'absorption du milieu et B le déphasage. Ce dernier paramètre peut être lié à la vitesse de phase V de l'ébranlement par la relation :

$$B = \omega/V$$

Nous allons chercher à relier ces constantes de propagation aux différents modules complexes du matériau.

Reportons pour cela l'équation (4) dans (2).

On obtient alors en posant $M^* = |M^*| e^{j\delta}$

$$A^2 - B^2 + 2j AB = -\rho \frac{\omega^2}{M^*} = -\rho \frac{\omega^2}{|M^*|} \cos \delta + j \rho \frac{\omega^2}{|M^*|} \sin \delta$$

On peut alors écrire en séparant partie réelle et imaginaire :

$$\begin{cases} B^2 - A^2 = \rho \frac{\omega^2}{|M^*|} \cos \delta \\ 2 AB = \rho \frac{\omega^2}{|M^*|} \sin \delta \end{cases}$$

La solution de ce système est :

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \omega \sin \frac{\delta}{2} \sqrt{\frac{\rho}{|M^*|}} \\ B = \omega \cos \frac{\delta}{2} \sqrt{\frac{\rho}{|M^*|}} \end{array} \right.$$

ou encore :

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \omega \sin \frac{\delta}{2} \sqrt{\frac{\rho}{|M^*|}} \\ V = \frac{1}{\cos \delta/2} \sqrt{\frac{|M^*|}{\rho}} \end{array} \right.$$

Réciproquement ce système permet de calculer $|M^*|$ et $\text{tg } \delta$ connaissant A et V , à partir des relations suivantes :

a) en ondes longitudinales

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} |M^*| = \rho \, V_L^2 \frac{1}{1 + \frac{A^2 V_L^2}{\omega^2}} = |K^* + \frac{4}{3} G^*| \\ \text{tg } \delta = \frac{2 \frac{A V_L}{\omega}}{1 - \frac{A^2 V_L^2}{\omega^2}} \end{array} \right.$$

b) en ondes transversales

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} |M^*| = \rho \, V_t^2 \frac{1}{1 + A^2 \frac{V_t^2}{\omega^2}} = |G^*| \\ \text{tg } \delta = \frac{2 A V_t}{1 - A^2 \frac{V_t^2}{\omega^2}} \end{array} \right.$$

III. 2. a Détermination de l'absorption A en ondes longitudinales et transversales

Nous allons nous placer dans le cas particulier de notre étude. Le milieu dont nous recherchons les caractéristiques (milieu 2) est constitué par une lame à faces parallèles et est environné par un autre milieu viscoélastique permettant à l'onde de se propager (milieu 1).

- Ondes longitudinales

soit :

$$U_i = U_i^{\circ} e^{-A_1 x} e^{j(\omega t - B_1 x)}$$

l'équation de propagation de l'onde incidente tombant normalement sur la première surface de séparation des 2 milieux. En cette surface, nous aurons formation de 2 ondes, l'une réfléchie, l'autre transmise définies par :

$$U_r = U_r^{\circ} e^{A_1 x} e^{j(\omega t + B_1 x)}$$

$$U_t = U_t^{\circ} e^{-A_2 x} e^{j(\omega t - B_2 x)}$$

Prenons comme origine le point d'intersection de la surface et de l'axe de propagation ($x = 0$). En ce point, on a :

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} U_i = U_i^{\circ} e^{j\omega t} \\ U_r = U_r^{\circ} e^{j\omega t} \\ U_t = U_t^{\circ} e^{j\omega t} \end{array} \right.$$

Les conditions de continuité du déplacement appliquées à la surface de séparation impliquent la relation :

$$(8) \quad U_i - U_r = U_t \quad \text{soit} \quad U_i^{\circ} - U_r^{\circ} = U_t^{\circ}$$

D'autre part, la contrainte normale S^* est liée au déplacement :

$$S^* = M^* \frac{\partial U}{\partial x}$$

ce qui donne, en appliquant les conditions de continuité :

$$(9) \quad S_i^* - S_r^* = S_t^*$$

où encore, toujours à l'origine :

$$(10) \quad U_i^\circ M_1^* (A_1 + j B_1) + U_r^\circ M_1^* (A_1 + j B_1) = U_t^\circ M_2^* (A_2 + j B_2)$$

Sur l'autre face de l'éprouvette d'épaisseur d , les phénomènes sont les mêmes. L'onde incidente a pour expression :

$$V_i = U_t^\circ e^{-A_2 d} e^{j(\omega t - B_2 d)}$$

Les ondes réfléchies et transmises ont respectivement pour équation :

$$\begin{aligned} V_r &= V_r^\circ e^{A_2 d} e^{j(\omega t + B_2 d)} \\ V_t &= V_t^\circ e^{-A_1 d} e^{j(\omega t - B_1 d)} \end{aligned}$$

Les équations (8) et (9) appliquées à cette surface permettent d'écrire :

$$(11) \quad V_i - V_r = V_t \text{ soit } U_t^\circ e^{-A_2 d} e^{-j B_2 d} - V_r^\circ e^{A_2 d} e^{j B_2 d} = V_t^\circ e^{-A_1 d} e^{-j B_1 d}$$

et :

$$\begin{aligned} (12) \quad U_t^\circ M_2^* (A_2 + j B_2) e^{-A_2 d} e^{-j B_2 d} + V_r^\circ M_2^* (A_2 + j B_2) e^{A_2 d} e^{j B_2 d} \\ = V_t^\circ M_1^* (A_1 + j B_1) e^{-A_1 d} e^{-j B_1 d} \end{aligned}$$

Etudions les variations qui ont été apportées à l'onde au cours de son passage dans le milieu 2 .

Considérons pour cela le rapport T entre l'équation de propagation de l'onde transmise V_t et celle de l'onde incidente U_i :

$$T = \frac{V_t}{U_i} = \frac{V_t}{V_i} \times \frac{V_i}{U_t} \times \frac{U_t}{U_i} = T^d \times T^p \times T^\circ$$

T° peut être calculé à partir des relations (8) et (10). On obtient :

$$T^\circ = \frac{2 M_1^* (A_1 + j B_1)}{M_1^* (A_1 + j B_1) + M_2^* (A_2 + j B_2)}$$

de même, T^d , issue des relations (11) et (12), est égal à :

$$T^d = \frac{2 M_2^* (A_2 + j B_2)}{M_1^* (A_1 + j B_1) + M_2^* (A_2 + j B_2)}$$

enfin :

$$T^p = \frac{V_i}{U_t} = \frac{U_t^\circ e^{-A_2 d} e^{j(\omega t - B_2 d)}}{U_t^\circ e^{j\omega t}} = e^{-A_2 d} \cdot e^{-B_2 d}$$

Finalement :

$$T = \frac{4 M_1^* M_2^* (A_1 + j B_1) (A_2 + j B_2) e^{-A_2 d} \cdot e^{-B_2 d}}{\left[M_1^* (A_1 + j B_1) + M_2^* (A_2 + j B_2) \right]^2}$$

Cette formule montre que T est une valeur complexe. Elle peut être mise sous la forme $T = |T| e^{j\xi}$

avec :

$$(13) \quad \begin{cases} |T| = |T^\circ| \cdot |T^p| \cdot |T^d| \\ \xi = \xi^\circ + \xi^p + \xi^d \end{cases}$$

Le calcul des modules et des arguments peut être conduit en posant d'une

façon générale :

$$M^* (A + jB) = \omega \sqrt{\rho} M^* e^{j \frac{\pi}{2}} = \omega k e^{j \left(\frac{\delta}{2} + \frac{\pi}{2} \right)}$$

$$\text{avec } k = \sqrt{\rho |M^*|}$$

Nous avons alors:

$$\begin{aligned} T^o &= \frac{2k_1 e^{j \frac{\delta_1}{2}}}{k_1 e^{j \frac{\delta_1}{2}} + k_2 e^{j \frac{\delta_2}{2}}} = \frac{2k_1^2 + 2k_1 k_2 e^{j \left(\frac{\delta_1}{2} - \frac{\delta_2}{2} \right)}}{k_1^2 + k_2^2 + 2k_1 k_2 \cos \left(\frac{\delta_1}{2} - \frac{\delta_2}{2} \right)} \\ (14) \quad &= \sqrt{\frac{4k_1^2}{k_1^2 + k_2^2 + 2k_1 k_2 \cos \left(\frac{\delta_1 - \delta_2}{2} \right)}} \cdot e^{j \xi^o} \end{aligned}$$

de même :

$$\text{avec } \operatorname{tg} \xi^o = \frac{k_2 \sin \left(\frac{\delta_1 - \delta_2}{2} \right)}{k_1 + k_2 \cos \left(\frac{\delta_1 - \delta_2}{2} \right)}$$

$$(15) \quad T^e = \sqrt{\frac{4k_2^2}{k_1^2 + k_2^2 + 2k_1 k_2 \cos \left(\frac{\delta_2 - \delta_1}{2} \right)}} \cdot e^{j \xi^e}$$

avec :

$$\operatorname{tg} \xi^e = \frac{k_1 \sin \left(\frac{\delta_2 - \delta_1}{2} \right)}{k_2 + k_1 \cos \left(\frac{\delta_2 - \delta_1}{2} \right)}$$

et : (16) $T^P = e^{-A_2 d} \cdot e^{-j B_2 d} = e^{-A_2 d} \cdot e^{+j \xi^P}$

avec :

$$\xi_p = -B_2 d$$

Les relations (13)(14)(15)(16) permettent alors d'écrire que :

$$(17) \quad |T| = \frac{4 k_1 k_2 e^{-A_2 d}}{k_1^2 + k_2^2 + 2 k_1 k_2 \cos\left(\frac{\delta_1 - \delta_2}{2}\right)}$$

et :

$$(18) \quad \xi = \text{Arc tg} \frac{(k_2^2 - k_1^2) \sin \frac{\delta_1 - \delta_2}{2}}{(k_1^2 + k_2^2) \cos \frac{\delta_1 - \delta_2}{2} + 2 k_1 k_2} - B_2 d$$

Les expressions (17) et (18) permettent le calcul de la vitesse de propagation V_2 et de l'absorption A_2 de l'onde ultrasonore dans le milieu 2.

En nous plaçant dans l'hypothèse où le premier terme est négligeable, on a :

$$\xi = -B_2 d$$

Ce cas favorable sera d'autant plus réalisable que :

- k_1 sera peu différent de k_2 ;
- $(\delta_1 - \delta_2)$ sera petit.

On pourra alors écrire :

$$|T| = \frac{4 k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2} \cdot e^{-A_2 d} = \frac{4 \rho_1 V_1 \rho_2 V_2}{(\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2)^2} \cdot e^{-A_2 d}$$

Donc, en supposant négligeable l'absorption dans le milieu 1 (constitué dans notre cas par de l'eau) par rapport au milieu 2, on a :

$$A \equiv A_2 = \frac{1}{d} \left[\text{Log}_e \frac{4 \rho_4 v_1 \rho_2 v_2}{(\rho_1 v_1 + \rho_2 v_2)^2} - \text{Log}_e |T| \right]$$

$|T|$ étant égal au rapport des amplitudes de la vibration avec et sans interposition de la plaque.

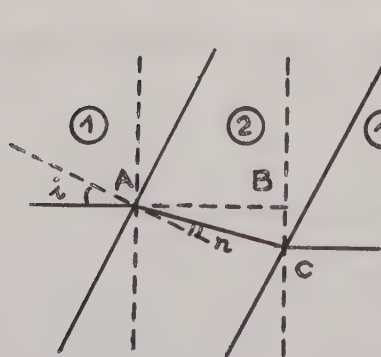
- Onde transversale

La mesure est effectuée sous l'angle correspondant au maximum d'amplitude de l'impulsion transmise. En négligeant dans ce cas, en première approximation, les ondes réfléchies sur les deux faces de la plaque, on a :

$$A_2 = - \text{Log}_e |T| \times \frac{1}{AC}$$

AC étant le chemin parcouru par le faisceau d'ultrasons dans la plaque de polymère (fig. 14).

Explicitons AC en fonction de l'angle d'incidence i



$$AC = \frac{d}{\cos r} = \frac{d}{\sqrt{1 - \sin^2 r}} = \frac{d}{\sqrt{1 - \frac{\sin^2 i}{n^2}}}$$

avec : $n = \frac{v_1}{v_2}$

d'où : $AC = \frac{nd}{\sqrt{n^2 - \sin^2 i}}$

fig. 14

$$\text{et } A \cong A_2 = - \frac{\text{Log}_e |T| \cdot \sqrt{n^2 - \sin^2 i}}{nd}$$

III. 2. b Détermination de la vitesse de propagation longitudinale et transversale

Nous avons vu que, compte tenu de certaines approximations que nous étudierons au paragraphe suivant, la vitesse pouvait être reliée au déphasage de l'onde au moyen de la formule classique :

$$\mathcal{E} = - B_2 d = - \frac{\omega d}{V}$$

L'étude du déphasage étant peu précise aux hautes fréquences, nous avons utilisé, pour calculer V , la méthode suivante : après avoir placé l'éprouvette sur le trajet du faisceau ultrasonore et sous une certaine incidence (nulle dans le cas de l'onde longitudinale, oblique dans celui de l'onde transversale), nous déplaçons la céramique réceptrice d'une distance telle que le temps de transfert soit identique avec et sans interposition de l'éprouvette. Dans ce cas, si V_1 représente la vitesse de propagation de l'onde dans l'eau, V_L et V_t les vitesses longitudinales et transversales au sein de l'éprouvette de mesure, on a :

$$\frac{x}{V_1} = \frac{x + b - d}{V_1} + \frac{d}{V_L}$$

et :

$$\frac{x}{V_1} = \frac{x + b - AB}{V_1} + \frac{AC}{V_t}$$

où x , b et d représentent respectivement la distance des 2 céramiques avant interposition de l'éprouvette, le déplacement de la céramique nécessaire pour que le temps de transfert soit identique dans les deux cas et l'épaisseur de l'éprouvette.

Ces deux dernières relations peuvent s'écrire :

$$V_L = \frac{V_1}{1 - b/d} \quad V_t = \frac{V_1}{\sqrt{1 + (b/d)(b/d - 2 \cos i)}}$$

où i est l'angle d'incidence du faisceau (égal à l'angle de rotation de l'éprouvette).

III. 2. c Etude des approximations faites

Nous avons vu que nos formules ne sont valables que dans le cas où

$$- \text{Arc tg} \frac{(k_2^2 - k_1^2) \sin \frac{\delta_1 - \delta_2}{2}}{(k_1^2 + k_2^2) \cos \frac{\delta_1 - \delta_2}{2} + 2k_1 k_2}$$

est négligeable devant $B_2 d$,

$$- \cos \frac{(\delta_1 - \delta_2)}{2} \quad \text{est peu différent de zéro}$$

La deuxième hypothèse suppose que δ_1 soit voisin de δ_2 . D'après J. M. M. PINKERTON (65), le déphasage dû à l'eau est inférieur à 10^{-3} entre 0° et 80°C et de 1 à 5 Mhz.

On peut montrer par le calcul que jusqu'à une valeur de δ_2 de l'ordre de 7° l'erreur faite sur $|T|$ est inférieure à $2 \cdot 10^{-3}$. Comme dans ce cas, les valeurs obtenues pour

$$- \text{Arc tg} \frac{(k_2^2 - k_1^2) \sin \frac{\delta_1 - \delta_2}{2}}{(k_1^2 + k_2^2) \cos \frac{\delta_1 - \delta_2}{2} + 2 k_1 k_2}$$

n'excèdent pas $2,5 \cdot 10^{-3}$, ceci entraîne une erreur sur le déphasage ξ au plus égale à 10^{-3} .

Toutes ces considérations font que ces formules demeurent applicables pour des valeurs de δ_2 inférieures à 7° soit des valeurs de $\text{tg } \delta_2$ de l'ordre de $1,2 \cdot 10^{-1}$. Ceci étant, on a alors $A^2 V^2 / \omega^2$ inférieur à $2 \cdot 10^{-3}$ et ce terme devient négligeable devant 1, si bien que les relations (5) et (6) peuvent s'écrire :

$$(19) \quad \left\{ \begin{array}{l} |M^*| = \rho V_L^2 = |K^* + \frac{4}{3} G^*| \\ \text{tg } \delta = \frac{2 A V_L}{\omega} \end{array} \right.$$

et

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} |M^*| = \rho V_t^2 = |G^*| \\ \text{tg } \delta = \frac{2 A V_t}{\omega} \end{array} \right.$$

formules que nous utiliserons par la suite pour déterminer $|M^*|$ et $\text{tg } \delta$.

Remarque - :

La propagation d'une onde ultrasonore dans un milieu permet donc d'accéder simultanément à plusieurs constantes spécifiques du matériau, à savoir le module et l'argument des modules de cisaillement et de compressibilité.

Cette technique offre de plus l'avantage de se situer dans un domaine où la déformation est très faible. On peut ainsi, d'une part, admettre un comportement linéaire et par là expliquer son évolution grâce à un modèle simple, d'autre part, ne pas faire évoluer sa structure ce qui est le propre des macro déformations.

Cette méthode est donc d'un intérêt évident dans l'étude de la morphologie et de son influence sur les caractéristiques du matériau.

III. 3. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE (fig. 13)

III. 3. a Montage

Le dispositif d'étude comprend:

- un générateur d'impulsions,
- un support équipé de 2 céramiques piézo-électriques, et de l'éprouvette de mesure,
- une ligne de retard acoustique,
- une cuve remplie du liquide de transmission,
- un thermostat,
- un oscilloscope déclenché par la ligne de retard.

a) le générateur d'impulsions

Il est constitué par un "métalloradar" type R6 fabriqué par la Société ULTRASONIQUE. Il permet d'émettre un train d'ondes de durée constante. Celle-ci peut varier de 0,5 à 5 μ s. D'autre part, le temps entre 2 impulsions peut prendre des valeurs comprises entre 1 et 10 ms.

Nous avons dans tous les cas utilisé des trains de 3 à 4 périodes distants entre eux de 10 ms, afin de ne pas créer d'ondes stationnaires dans le milieu et de laisser le temps à l'éprouvette de revenir à sa température initiale (la compression due aux ultrasons étant un phénomène adiabatique). A la sortie du générateur, un T coaxial transmet simultanément ces impulsions à 2 céramiques piezo-électriques. L'une est montée sur le support et sert à la mesure de la vitesse de propagation et de l'absorption de l'onde dans le polymère. L'autre, montée sur une tige rigide, est la céramique émettrice de la ligne de retard.

b) support (fig. 15)

La difficulté majeure de la manipulation consiste à placer les céramiques piezo-électriques de telle sorte que leurs "axes acoustiques" soient confondus. D'autre part, il faut mesurer avec le minimum d'erreur possible le déplacement b de la céramique réceptrice et l'angle d'incidence que fait l'onde ultrasonore avec la plaque de polymère. Enfin, dans le cas de l'onde transversale, il faudra rattraper le décalage du faisceau occasionné par son passage dans l'éprouvette.

Description du support :

Il peut être décomposé en trois parties :

1°) un ensemble constitué par 2 montants nervurés parfaitement rigides sur lesquels viennent s'adapter 2 tiges cylindriques T parfaitement calibrées et rigoureusement parallèles.

2°) 3 chariots C glissant sans jeu sur les tiges T. Ils sont formés de 2 éléments usinés en queue d'aronde. L'un d'eux, sur lequel est fixé le porte céramique E, se déplace par ce dispositif perpendiculairement à la direction des tiges (qui est celle de l'axe acoustique).

- le chariot C1 est solidaire de la céramique émettrice E_m . son déplacement le long de T se fait grâce à un système engrenage - crémaillère E_n actionné par un bouton moleté. Il est rapide et permet d'ajuster sa position à ± 1 mm.

- le chariot C2 est solidaire de l'éprouvette de mesure P. Il est identique à C1.

- le chariot C3 est solidaire de la céramique réceptrice R. Il sert, de ce fait, à déterminer la vitesse de propagation de l'onde dans l'éprouvette de mesure. Aussi, son déplacement est assuré par une vis micrométrique V. Il porte une règle à graduation fine parfaitement horizontale qui

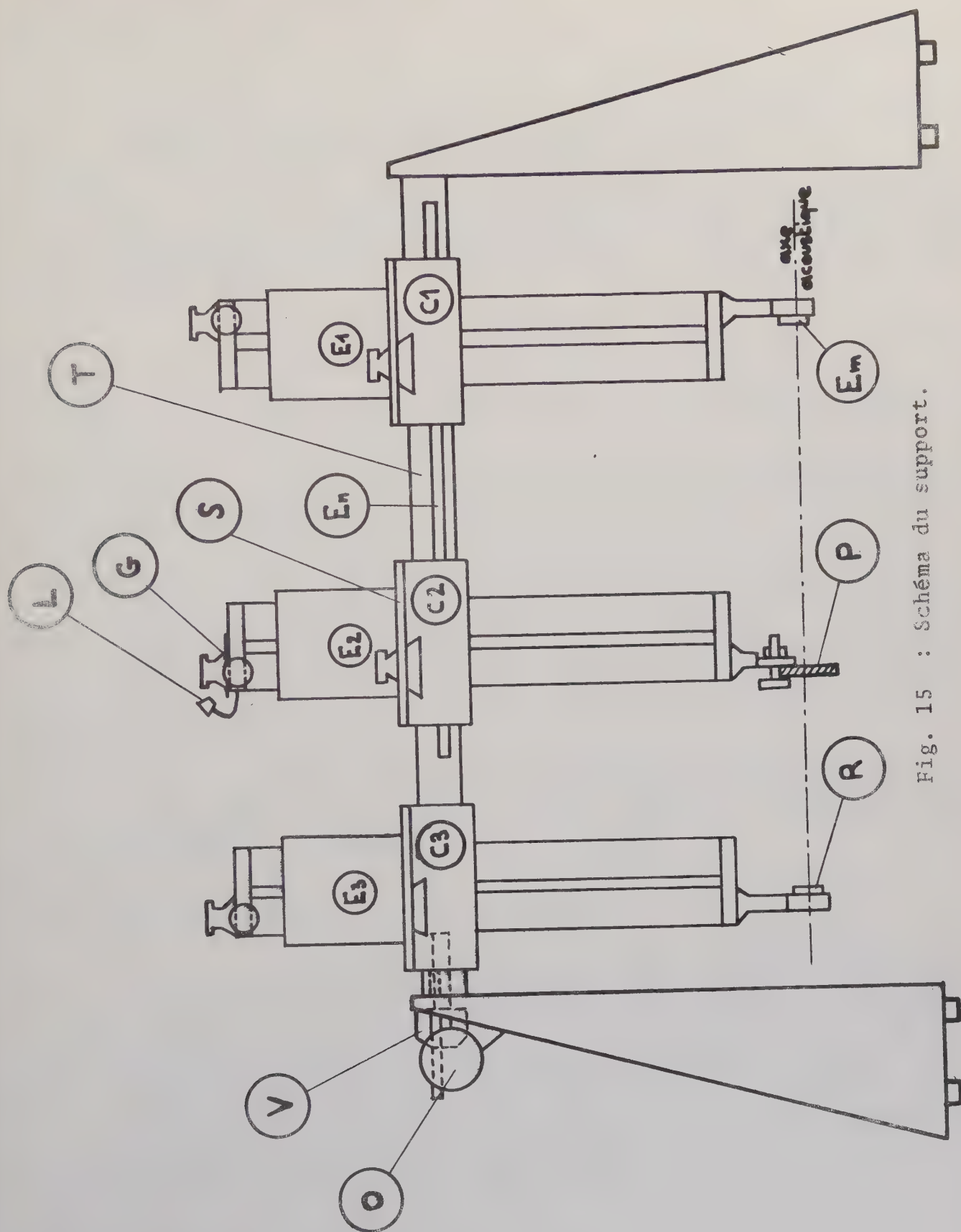


Fig. 15 : Schéma du support.

se déplace avec lui. On peut ainsi, grâce à un lecteur optique O fixé sur l'un des montants, apprécier sa position à $\pm 5 \mu$.

3°) 3 porte-céramiques E parfaitement fixés sur les chariots. Ils permettent le réglage des céramiques piezo-électriques (ou de l'éprouvette) selon toutes les directions de l'espace. A cet effet, 3 mouvements sont prévus :

- une translation suivant un axe vertical,
- une rotation autour de ce même axe,
- une rotation autour d'un axe situé dans le plan horizontal passant par l'axe acoustique et perpendiculaire à ce dernier.

Les céramiques piezo-électriques sont constituées par des pastilles en titanate de baryum et de strontium frittées à haute température et prépolarisées. Leurs faces sont argentées.

Elles ont un diamètre de 1 cm dans le cas des céramiques émettrices, de 2 cm dans celui des réceptrices (ceci afin de recueillir tout le faisceau qui est très légèrement divergent). Leur face antérieure est noyée dans un matériau permettant d'amortir rapidement la vibration mécanique de l'élément sensible. L'ensemble est gainé par un cylindre de laiton qui comporte un filetage, ce qui facilite sa fixation sur le porte céramique.

L'éprouvette de mesure est maintenue par serrage à son extrémité supérieure. L'angle qu'elle fait avec l'axe acoustique est repéré à l'aide d'un dispositif goniométrique G. Une loupe L permet la mesure de l'angle à ± 5 minutes.

c) Cuve. Ligne de retard. Thermostat.

L'ensemble céramiques-éprouvette est immergé dans de l'eau permutée contenue dans une cuve carrée de 55 cm de côté. Celle-ci supporte la ligne de retard constituée par 2 céramiques identiques à celles fixées sur le support. Le liquide de transmission est chauffé par un ultra-thermostat à circulation LAUDA type NBD. Il comporte un étage de refoulement et un étage d'aspiration. On peut ainsi régler la température de la cuve par simple immersion de tuyaux raccordés à la pompe. Cette façon de procéder a pour but de limiter au maximum l'effet DOPPLER-FIZEAU par un réglage du débit.

d) Oscilloscope

L'onde reçue par la céramique R est transmise à l'amplificateur vertical A d'un oscilloscope DUMONT FAIRCHILD 766 H déclenché par l'impulsion qui a traversé la ligne de retard et qui est envoyée simultanément à l'amplificateur vertical B. Nous pouvons ainsi définir très exactement l'instant $t = t_0$ où le balayage horizontal est déclenché.

III. 3. b. Processus Expérimental :

Les céramiques piezo-électriques sont fixées sur leur support et la coïncidence de leurs axes acoustiques est obtenue pour une amplitude maximale du signal visualisé sur l'écran de l'oscilloscope. La céramique réceptrice est alors déplacée jusqu'à ce que l'on obtienne une superposition des impulsions correspondant au faisceau de mesure et au faisceau de la ligne de retard. La condition $x - x_s = 0$ est ainsi réalisée, x et x_s représentant respectivement la distance des céramiques de mesure et de la ligne de retard.

L'ensemble est maintenu à température constante au moyen du thermostat et la plaque, immergée, est fixée sur son support. Ce dernier est placé de telle sorte que, l'éprouvette ayant ses faces parallèles à l'axe acoustique, elle soit à 2 cm environ du faisceau d'ultrasons. Le système céramiques-éprouvette est maintenu isotherme pendant 1 heure. Un thermomètre dont le réservoir est voisin de l'éprouvette permet de connaître la température à $\pm 1/10$ de °C.

Pour déterminer l'angle d'incidence nul, on interpose l'éprouvette sous incidence oblique. A cet angle d'incidence correspond une amplitude du signal qu'il suffit de lire. On recherche alors l'angle opposé qui donne la même amplitude. Si x_1 et x_2 représentent les valeurs des angles, l'incidence nulle sera obtenue pour :

$$X = \frac{x_1 + x_2}{2}$$

La plaque étant alors perpendiculaire au faisceau, on note le déplacement b de la céramique réceptrice nécessaire pour réaliser à nouveau la superposition des 2 impulsions et l'amplitude I_2 du signal.

L'éprouvette est ensuite placée sous incidence oblique, de telle sorte que l'onde longitudinale soit totalement réfléchiée et l'onde transversale transmise avec une amplitude maximale. Les mêmes mesures sont faites : à savoir déplacement et amplitude du signal. Dans ce cas, l'angle d'incidence est aussi nécessaire pour calculer la vitesse

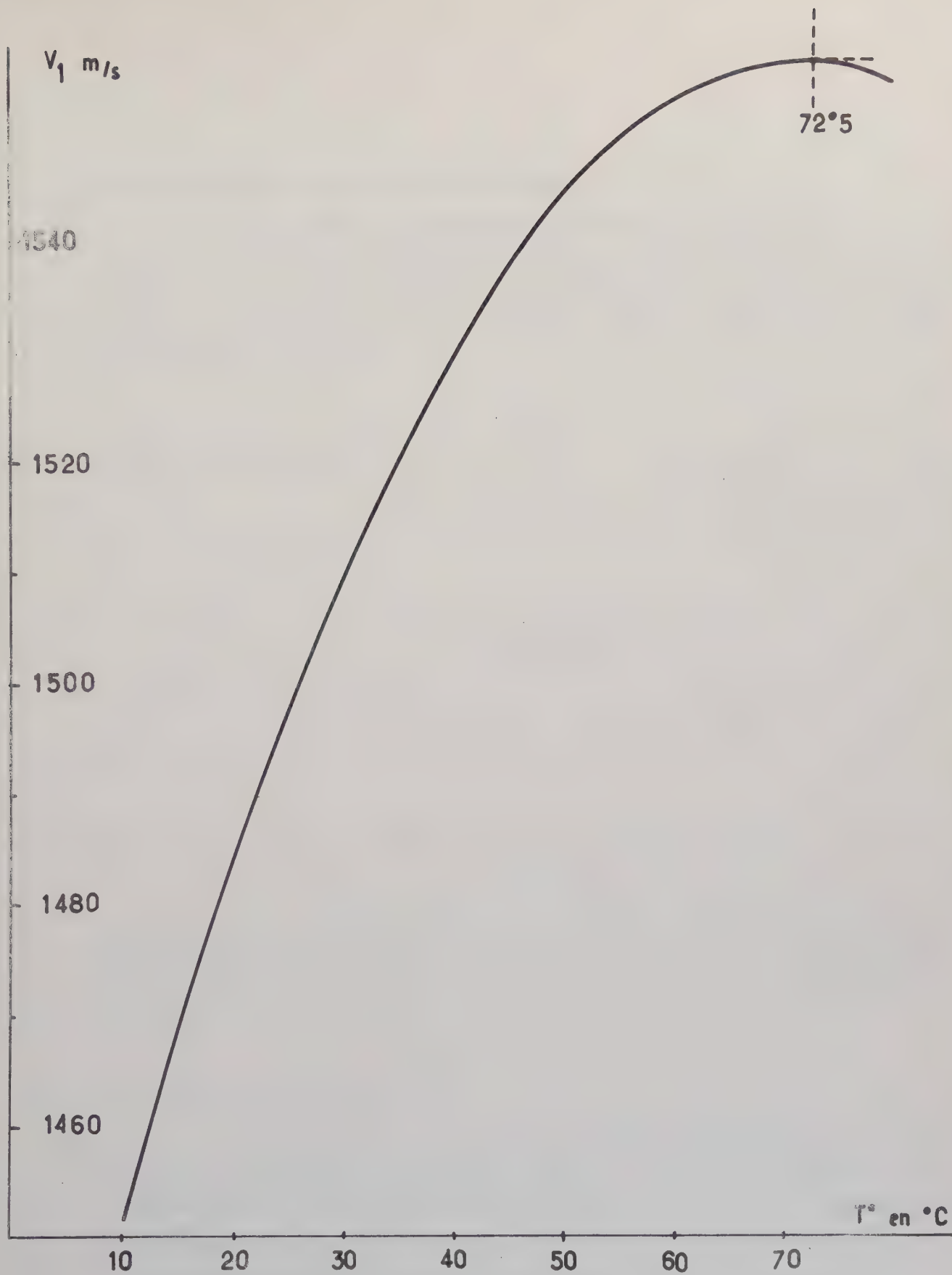


Fig. 16 : Vitesse de propagation des ultrasons dans l'eau.

de propagation et l'absorption de l'onde.

La montée en température est faite par un micromoteur synchrone 700 type E à boîtier étanche tournant à 1 tour/6 mn et entraînant la tête de réglage magnétique du thermomètre à contact. La vitesse de montée en température est ainsi de 5°C/heure. La vitesse de propagation et l'absorption pour les deux types d'ondes sont calculées à l'aide des formules suivantes :

$$\text{Ondes longitudinales : } \left\{ \begin{array}{l} V_L = \frac{V_1}{1 - b/d} \\ A = \frac{1}{d} \left[\text{Log}_e \frac{4 P_1 V_1 P_2 V_L}{(P_1 V_1 + P_2 V_L)^2} - \text{Log}_e \frac{I_2}{I_1} \right] \end{array} \right.$$

$$\text{Ondes transversales : } \left\{ \begin{array}{l} V_t = \frac{V_1}{\sqrt{1 + (b/d)(b/d - 2 \cos i)}} \\ A = - \text{Log}_e \frac{I_2}{I_1} \times \frac{\sqrt{n^2 - \sin^2 i}}{nd} \end{array} \right.$$

où V_1 représente la vitesse dans l'eau, I_1 et I_2 l'amplitude du signal avant et après interposition de la plaque et n le rapport V_1/V_t .

Remarquons tout de suite que la mesure de V_L (ou de V_t) est dans tous les cas subordonnée à la connaissance de V_1 , vitesse de propagation de l'onde ultrasonore dans l'eau distillée. Elle nous est donnée dans la littérature (79)(80). Sa variation en fonction de la température est reportée sur la fig. 16.

III. 3. c Mise au point

Nous avons surtout étudié les points suivants :

- l'écart de température entre une éprouvette de polypropylènes de 1 cm d'épaisseur et l'eau en fonction de la vitesse de montée en température,
- la stabilité du signal en fonction du temps et de la température ,
- l'intérêt de placer la ligne de retard dans la cuve de mesure.

En ce qui concerne l'écart de température, nous avons opéré en insérant un thermocouple au centre de la plaque. Nous avons porté sur la fig. 17 la courbe représentative de cette variation.

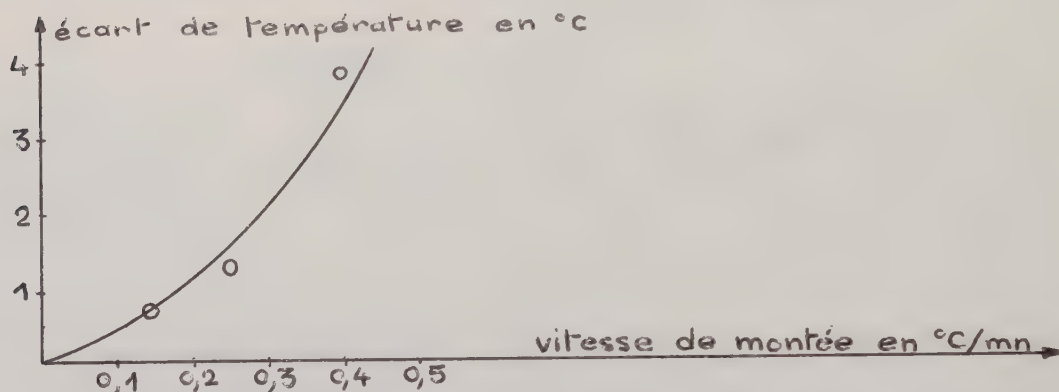


Fig. 17

Ainsi une vitesse de montée en température de $0,1^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ permet de maintenir l'éprouvette à une température très voisine de celle du milieu de propagation.

L'étude de la stabilité du signal (amplitude de l'impulsion) en isotherme a permis de montrer qu'au bout de 2 heures, aucune variation n'était décelable. Il en est de même au cours de la montée en température effectuée entre 20 et 70°C . Cependant, il faut noter que des bulles d'air se déposent parfois sur les céramiques piezo-électriques. Le fait d'avoir simultanément sur l'écran de l'oscilloscope le train d'ondes correspondant au signal de mesure et celui de la ligne de retard permet de les détecter. Il n'y a malheureusement qu'une seule possibilité : les enlever au fur et à mesure de leur formation.

Nous allons enfin voir l'intérêt pratique que l'on a de placer la ligne de retard dans le même milieu que celui des céramiques de mesure.

Supposons qu'elle ne le soit pas et soit T_0 la température du milieu dans lequel se propage le signal de déclenchement de l'oscilloscope. Le temps que met le signal pour aller de la céramique émettrice à la céramique réceptrice est :

$$t = \frac{x}{V_0}$$

où x = distance des céramiques de la ligne de retard,

V_O = vitesse de l'onde dans le milieu de propagation à la température T_O .

Soit x_s la distance des céramiques de mesure. A cette température T_O , le retard pris par le signal de mesure est :

$$(t-t_s)_{T_O} = (x/V_O) - (x_s/V_O)$$

A la température T , il sera :

$$(t-t'_s)_T = (x/V_O) - (x_s/V_T)$$

si bien que la variation de ce retard entre T_O et T sera défini par l'expression :

$$\Delta t = (t-t_s)_{T_O} - (t-t'_s)_T = x_s (1/V_T - 1/V_O)$$

Explicitons cette valeur de Δt . x_s est de l'ordre de 40 cm. A une élévation de température de 50°C (de 20 à 70°C), correspond un Δt de $25 \mu\text{s}$. La variation de x_s nécessaire pour ramener le signal sur l'écran de l'oscilloscope, balayé à $5 \cdot 10^{-2} \mu\text{s}$, est donc de 4 cm.

Par contre, si la ligne de retard est aussi à la température T , on a :

$$t = (t-t_s)_{T_O} - (t-t_s)_T = (x-x_s) (1/V_O - 1/V_T)$$

On peut régler l'ensemble de telle sorte que $(x-x_s)$ soit très petit, si bien que le déplacement de la céramique réceptrice n'est dû qu'à l'introduction sur le parcours du faisceau de l'éprouvette de mesure. Ceci offre l'avantage de réduire la capacité de l'appareil de mesure de déplacement et, par là, d'augmenter sa précision.

Expérimentalement, on constate une légère variation de $(x-x_s)$ au cours de la montée en température. Elle est dans tous les cas inférieure à $3/100$ de mm et provient de ce que les supports des céramiques de mesure d'une part, de la ligne de retard d'autre part ont des coefficients de dilatation différents.

III. 3. d Etalonnage

Nous avons vérifié, d'une part la graduation de la règle de mesure, d'autre part, la fréquence exacte de vibration de nos céramiques piezo-électriques.

Le premier point a été réalisé à l'aide du lecteur optique. La graduation est exacte à $\pm 1/100$ de mm. Cependant, il faut noter que pour une capacité de 1 mm (distance séparant 2 traits de la règle) la mesure peut être faite à $\pm 3 \mu$.

La fréquence de vibration des céramiques piezo-électriques a été obtenue en superposant leur signal à celui issu d'un oscillateur vidéo WAYNE KERR S161. On peut ainsi avoir une valeur de la fréquence à $\pm 1/100$. On a vérifié en inversant les bornes d'entrée et de sortie que les céramiques piezo-électriques oscillaient à la même fréquence. Les mesures ont conduit aux résultats suivants :

1,02	Mhz
2	Mhz
3,3	Mhz
5	Mhz

III. 3. e Performances

Les formules donnant la vitesse de propagation et l'absorption de l'onde longitudinale sont :

$$V_L = \frac{V_1}{1 - \frac{b}{d}}$$

$$A = \frac{1}{d} \left[\text{Log}_e \frac{4 \rho_1 V_1 \rho_2 V_L}{(\rho_1 V_1 + \rho_2 V_L)^2} - \text{Log}_e |T| \right]$$

La première équation dérivée logarithmiquement conduit à :

$$\frac{|d V_L|}{V_L} < \frac{|d V_1|}{V_1} + \frac{b}{d - b} \left[\frac{|db|}{b} + \frac{|dd|}{d} \right]$$

V_1 , donnée par la littérature (79, 80) est connue à ± 1 m.

Plaçons nous dans le cas où le déplacement b est égal à 0,5 cm et l'épaisseur d à 1 cm. L'erreur faite sur b est due à la rè-

gle et a pour valeur 1/100 de mm. L'épaisseur a été mesurée à $\pm 1/100$ de mm.

$$\text{Il s'ensuit que : } \frac{|d V_L|}{V_L} < 10^{-3} + 2 \cdot 10^{-3} + 10^{-3} < 5 \cdot 10^{-3}$$

La seconde équation donne :

$$\begin{aligned} |d A| < \frac{|dd|}{d^2} \left[\text{Log}_e \frac{4 \rho_1 V_1 \rho_2 V_L}{(\rho_1 V_1 + \rho_2 V_L)^2} - \text{Log}_e |T| \right] \\ + \frac{1}{d} \left[\frac{|d V_1|}{V_1} + \frac{|d V_2|}{V_2} \right. \\ \left. + \frac{2 \rho_1 |d V_1| + 2 \rho_2 |d V_2|}{\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2} + \frac{d |T|}{|T|} \right] \end{aligned}$$

l'erreur faite sur le rapport des amplitudes étant de $\pm 4 \cdot 10^{-2}$ on a finalement :

$$|d A| < 6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$$

Dans le cas de l'onde transversale, les calculs conduisent aux mêmes conclusions, à savoir que l'erreur relative faite sur la vitesse est inférieure à $5 \cdot 10^{-3}$ et l'erreur absolue faite sur l'absorption, à $6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$.

III. 4 . APPLICATION AU POLYPROPYLENE :

III. 4. a Données bibliographiques

Nous avons vu que, dans le cas d'une déformation mécanique dynamique, on peut associer à tout polymère un module complexe qui peut être décomposé en sa partie réelle et en sa partie imaginaire, ou en son module et en son argument. La plupart des auteurs préfèrent cette dernière représentation et leur étude à fréquence fixe et en fonction de la température porte sur le module et l'argument, ce dernier étant exprimé par sa tangente que l'on nomme tangente de l'angle de perte mécanique. Nous étudierons au cours de cet exposé les deux décompositions

afin de les comparer. Notons tout de suite qu'il nous semble préférable d'utiliser la première méthode car les valeurs déterminées ont un sens rhéologique immédiat :

- la partie réelle est liée au comportement élastique du matériau ;
- la partie imaginaire à son comportement visqueux.

La courbe représentant la variation de la partie imaginaire du module complexe (ou de la tangente de l'angle de perte mécanique) en fonction de la température présente un ou plusieurs maximums que l'on attribue à la transition vitreuse et à des transitions secondaires. Dans le cas de matériaux semi-cristallins, celles-ci peuvent être influencées par différents facteurs tels que le degré de cristallinité, la taille et la température de fusion des cristallites

En ce qui concerne le polypropylène, trois points de transition ont été définitivement mis en évidence : nous les nommerons α , β et γ :

- La transition α , appelée aussi "transition haute température", est associée suivant les auteurs à un large mouvement de chaînes de polymère et à un début de fusion des cristallites (66); à une réorientation du cristal influencée par l'histoire thermique (67), (68) ; à un désordre du cristal (69) ou à la partie amorphe (70).

- La transition β , appelée aussi "transition à température ambiante" est associée à la transition vitreuse des régions amorphes du polymère (66). D'après E. PASSAGLIA et G. M. MARTIN (67) (68) 20 à 50 segments de chaîne (suivant la fréquence et la température) contribuent à ce phénomène. La température à laquelle elle se situe varie avec la fréquence, la stéréospécificité (71) et la concentration en basses masses moléculaires (72).

- La transition γ , appelée aussi "transition basse température" est due aux vibrations de petites parties de la chaîne de polymère amorphe, de 3 à 5 segments selon E. PASSAGLIA et G. M. MARTIN (67, 68).

Les résultats relevés dans la littérature figurent dans le tableau XIV :

Tableau XIV

Fréquences	Température de transition			Références
	α	β	γ	
entre 0,5 et 1 Hz	50 à 105°C	4 à 12°C	-60 ou -50°C	(67, 68)
" 5 et 10 Hz	50 à 100°C	0 à 10°C	-70°C	(70)
entre 0,2 et 2 kHz	-	0°C	-	(73)
"	157°C	17 à 27°C	-38°C	(66)
"	-	12 à 15°C	-	(72)
entre 10 et 30 kHz	-	40°C	-	(74)
30 kHz	-	32°C	-	(75)
5 Mhz	-	70°C	-	(64)
12 Mhz	-	60°C	-	(76)

Ce tableau montre la dispersion des résultats trouvés par les différents auteurs, notamment dans le cas de la transition β où les mesures faites aux moyennes et hautes fréquences conduisent à des valeurs disparates. Ceci vient du fait que la plupart d'entre eux lui font correspondre le maximum de la tangente de l'angle de perte dynamique. Nous essaierons dans la suite de cet exposé d'expliquer ces contradictions.

Si l'on observe la température à laquelle se situe la transition β , on constate qu'elle augmente avec la fréquence. On peut donc lui associer un phénomène de relaxation thermique dont l'énergie d'activation peut être déterminée en traçant la droite

$$\text{Log (fréquence)} = f (1/T)$$

Malheureusement, les données de la littérature sont, dans ce cas aussi, divergentes : B.I. SAJINE et ses collaborateurs (77) proposent une valeur de 24,1 kcal/mole, R.K. EBY (76) 47 kcal/mole et H. OBERST et L. BOHM (78) 30 kcal/mole. Nous chercherons à calculer cette valeur.

En ce qui concerne la partie réelle du module complexe, peu d'auteurs ont étudié sa variation en fonction de la cristallinité (66)(68). Ils signalent qu'elle est plus importante dans la région comprise entre β et α . Cependant, leurs expériences se situent à des fréquences inférieu-

res à 2 kHz et les phénomènes observés demeurent qualitatifs.

Nous montrerons au cours de cette étude que les mesures aux hautes fréquences sont plus sensibles aux variations de la cristallinité, puisque la partie réelle du module attribué à l'onde longitudinale fait intervenir une relation linéaire de deux facteurs variant dans le même sens avec la cristallinité, ce qui amplifie le phénomène.

III. 4. b Domaine d'étude

Au cours de ce travail, nous avons étudié 3 facteurs :

- la morphologie des éprouvettes,
- l'influence de la température,
- l'influence de la fréquence.

Nous ne rappellerons pas les données concernant la morphologie des éprouvettes. Elles figurent à la fin du chapitre III .

En ce qui concerne le domaine de température exploré nous l'avons situé entre 20 et 70 °C. En effet, c'est dans cet intervalle que la variation du module en fonction de la morphologie est la plus importante. Ceci peut s'expliquer par le fait :

- qu'il est au-dessus du point de transition vitreuse du polymère (point au-dessous duquel l'agitation des chaînes est gênée par la vitrification du matériau).

- qu'aucun phénomène de destruction des cristallites ou de réorganisation de la matière n'y a lieu .

Remarquons que tous les polymères, lorsqu'ils cristallisent, présentent un phénomène de recristallisation secondaire pendant un temps plus ou moins long. Il fallait donc nous assurer que la durée de stockage de nos éprouvettes usinées (3 mois) était suffisante. Nous avons fait pour cela une étude à 1,02 MHz sur l'éprouvette **I** , 3 et 15 mois après son élaboration. Cet essai de reproductibilité se trouve reporté sur la figure 18. Aux erreurs expérimentales près, aucune modification n'a pu être observée.

- L'intervalle de fréquence est compris entre 1 et 5 MHz.

La limite inférieure est imposée par l'épaisseur des éprouvettes de départ. En effet, d'après les travaux de R. KONO (62), il faut

qu'elle soit supérieure à 3 fois la longueur d'onde de la vibration pour que le régime permanent soit atteint. Pour une valeur moyenne de la vitesse de propagation de l'onde longitudinale V_L de 2 500 m/s et une épaisseur moyenne d des éprouvettes de 0,8 cm, cette condition est remplie pour toute fréquence supérieure à : $\frac{3 \cdot V}{d} = 0,94 \text{ MHz}$.

La limite supérieure est imposée par le rapport des amplitudes de la vibration $|T|$ qui diminue exponentiellement lorsque la fréquence augmente. Ainsi, il est difficile à 10 MHz de déterminer sur l'écran de l'oscilloscope, l'amplitude de l'onde transmise après interpolation de la plaque. La limite supérieure de 5 MHz s'est même révélée trop élevée dans le cas de l'onde transversale où nous n'avons pu faire nos mesures que jusqu'à 3 MHz.

Ces limites pourraient être élargies, d'une part en élaborant des éprouvettes plus épaisses, d'autre part en augmentant la puissance du faisceau. Il faut toutefois noter que plus l'éprouvette est épaisse, plus le matériau est de structure hétérogène, car au cours du refroidissement, les couches superficielles sont à des températures inférieures à celle qui règne au coeur de la plaque. Seul, un refroidissement extrêmement lent permettra d'obtenir cette homogénéité.

En ce qui concerne la puissance du faisceau ultrasonore il faudrait réaliser spécialement un générateur d'impulsions de haute puissance et s'assurer qu'alors il n'y a pas de dégradation de la matière au cours de l'étude.

III. 4. c Résultats Expérimentaux

Nous avons reporté sur les figures 18 à 38 la plupart de nos résultats expérimentaux. Ils sont relatifs à nos 6 éprouvettes de départ. (Nous avons défini une notation symbolique, valable dans tous les cas, que l'on trouvera sur la fig. 18).

III. 4. c. 1 Vitesse de propagation

a) Ondes longitudinales : La mesure de la vitesse de propagation en ondes longitudinales a été faite dans le domaine de température compris entre 20 et 70°C.

La fig. 18 représente les variations de V_L à la fréquence de 1,02 MHz. Nous n'y avons pas tracé la courbe relative à l'éprouvette III, voisine de celle correspondant à l'éprouvette I, afin de ne pas la

surcharger. Les points expérimentaux conduisent à un faisceau de courbes parallèles entre elles, décroissantes et présentant une partie linéaire entre 30 et 60°C.

Les vitesses sont comprises entre 2000 et 2800 m/s.
Le calcul du coefficient de transmission, égal à

$$\frac{4 \rho_1 v_1 \rho_2 v_L}{(\rho_1 v_1 + \rho_2 v_L)^2}$$

conduit à des valeurs supérieures à 0,95 : il n'y a donc pratiquement en aucun point des éprouvettes d'ondes stationnaires. Nous verrons par la suite qu'il est intéressant d'en faire l'étude au voisinage de la température où se situe le maximum de la partie imaginaire du module, température qui, à cette fréquence, est de 42°C (fig. 33).

La pente des courbes obtenues, au voisinage de cette température, est égale à -13,5 m/s/°C. D'une façon générale, pour une température donnée, la vitesse augmente avec la cristallinité. On trouvera plus loin, dans le tableau XVI, les valeurs obtenues à 42°C dans chaque cas.

Les figures 19 - 20 - 21 représentent les variations de v_L en fonction de la température aux autres fréquences (2, 3, 3 et 5 MHz). Là aussi, les mêmes conclusions se retrouvent, à savoir :

- variation sensiblement linéaire,
- faisceau de courbes parallèles,
- vitesse augmentant avec la cristallinité.

Cependant, il faut noter que la pente n'est plus la même : elle augmente avec la fréquence. De plus, à température et taux de cristallinité donnés, la vitesse augmente avec la fréquence. Nous avons noté dans le tableau XV la valeur des pentes et de la vitesse à 42°C correspondant aux différentes fréquences dans le cas de l'éprouvette II.

Tableau XV

Fréquences	$\frac{dv}{dT}$ en m/s/°C	v en m/s
1,02	-13,5	2 440
2	-13	2 450
3,3	-12	2 475
5	-11,8	2 485

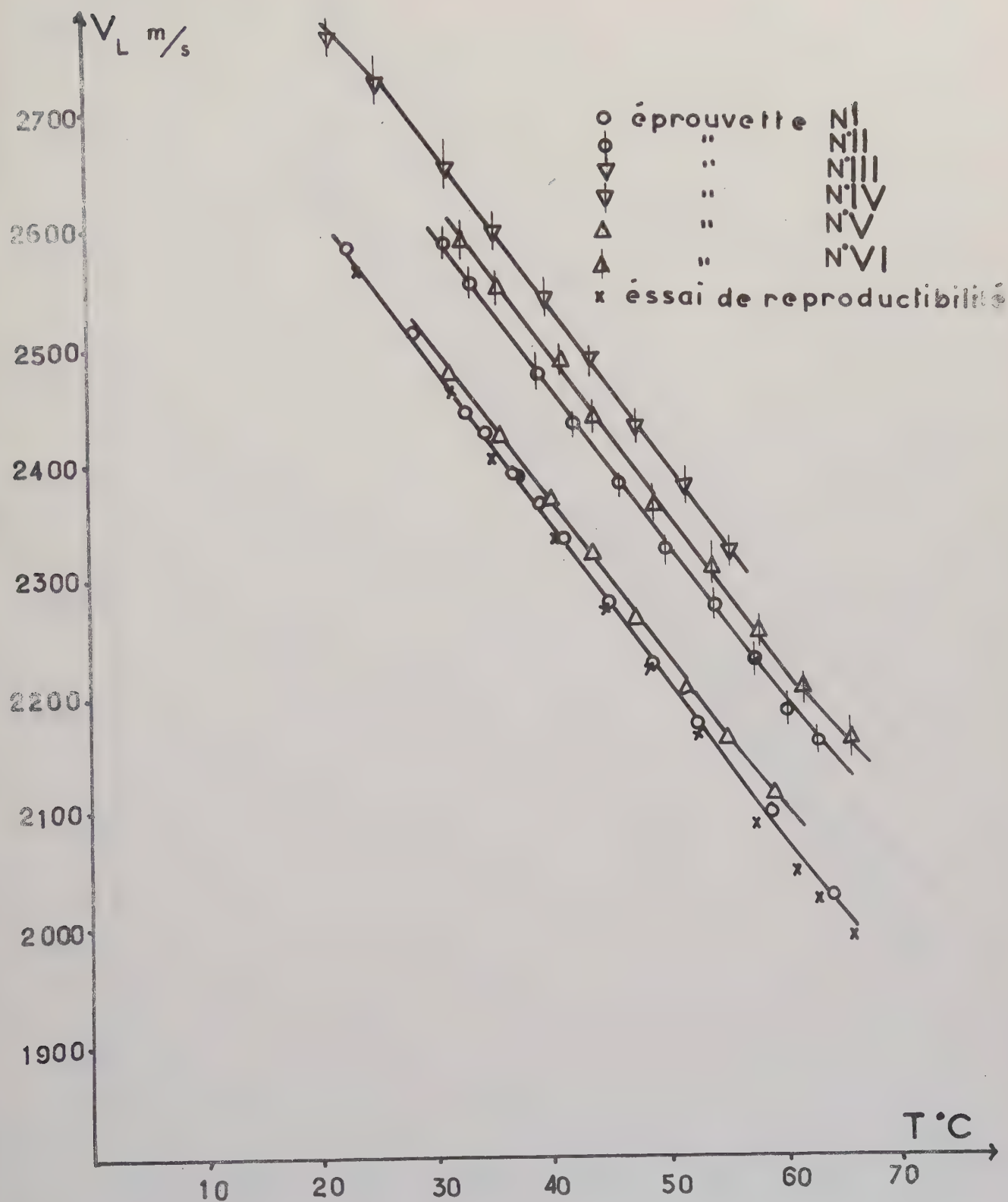


Fig. 18 : Courbes de la variation de V_L en fonction de la température à 1,02 MHz.

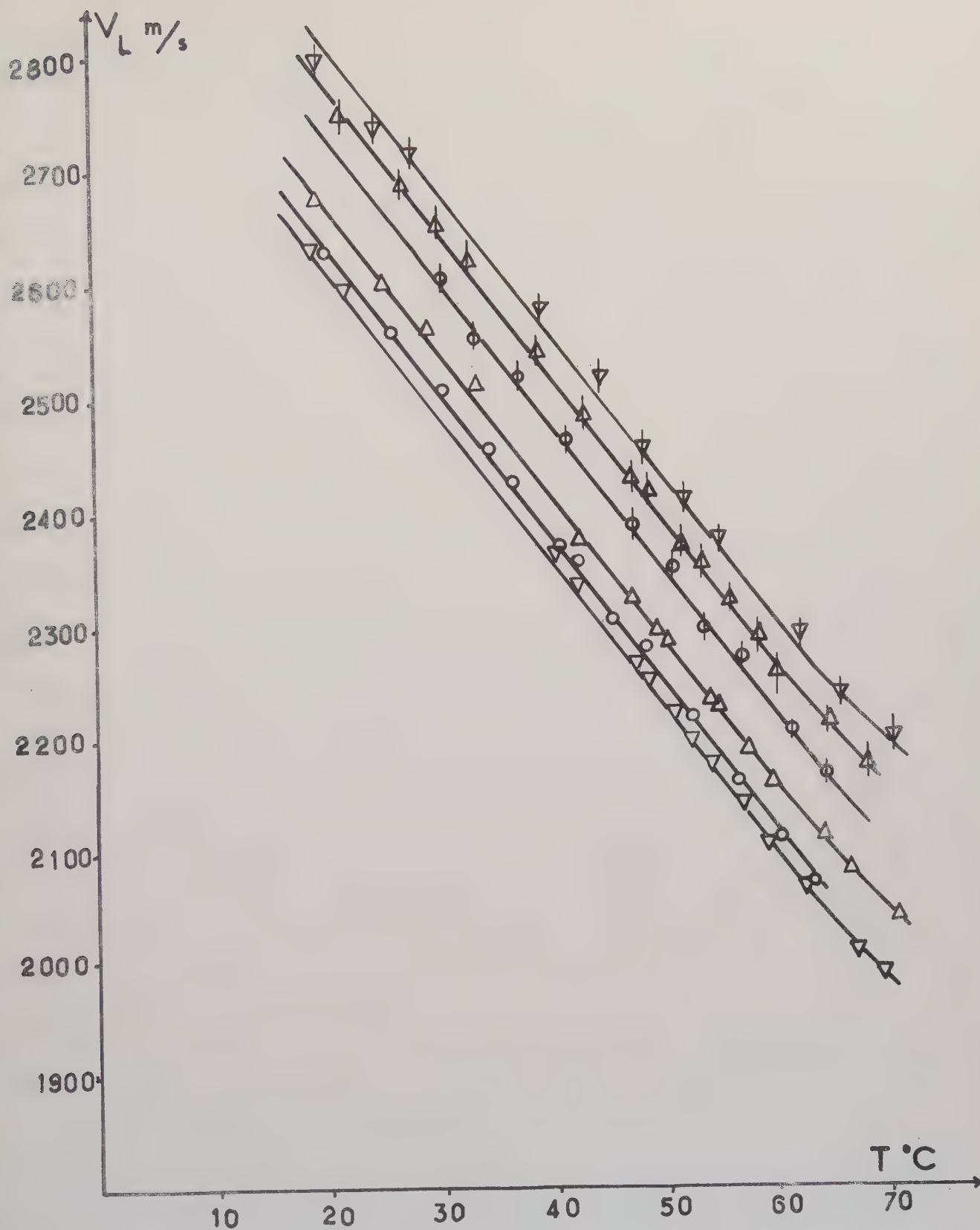


Fig. 19 : Courbes de la variation de V_L en fonction de la température à 2 MHz.

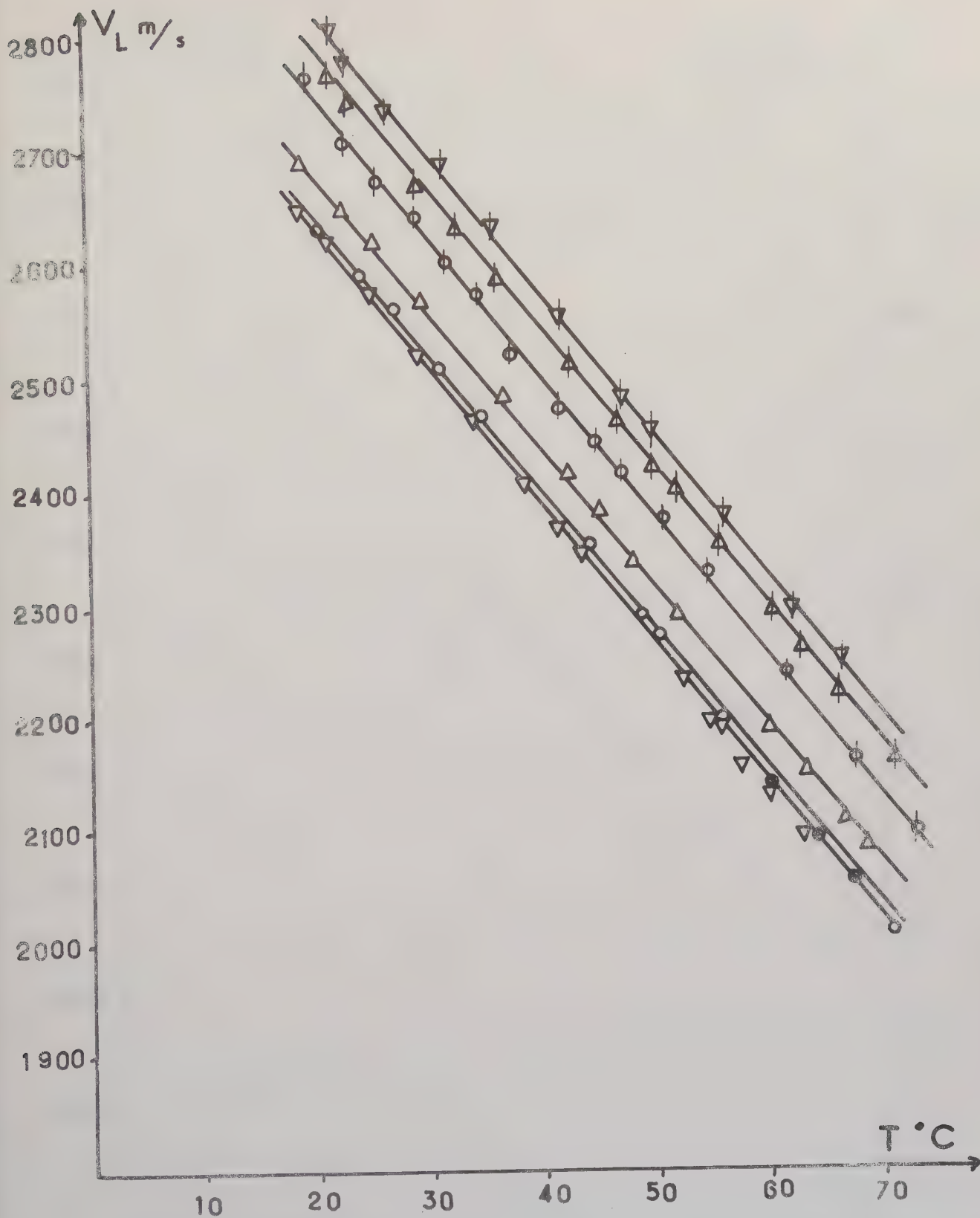


Fig. 20 : Courbes de la variation de V_L en fonction de la température à 3,3 MHz.

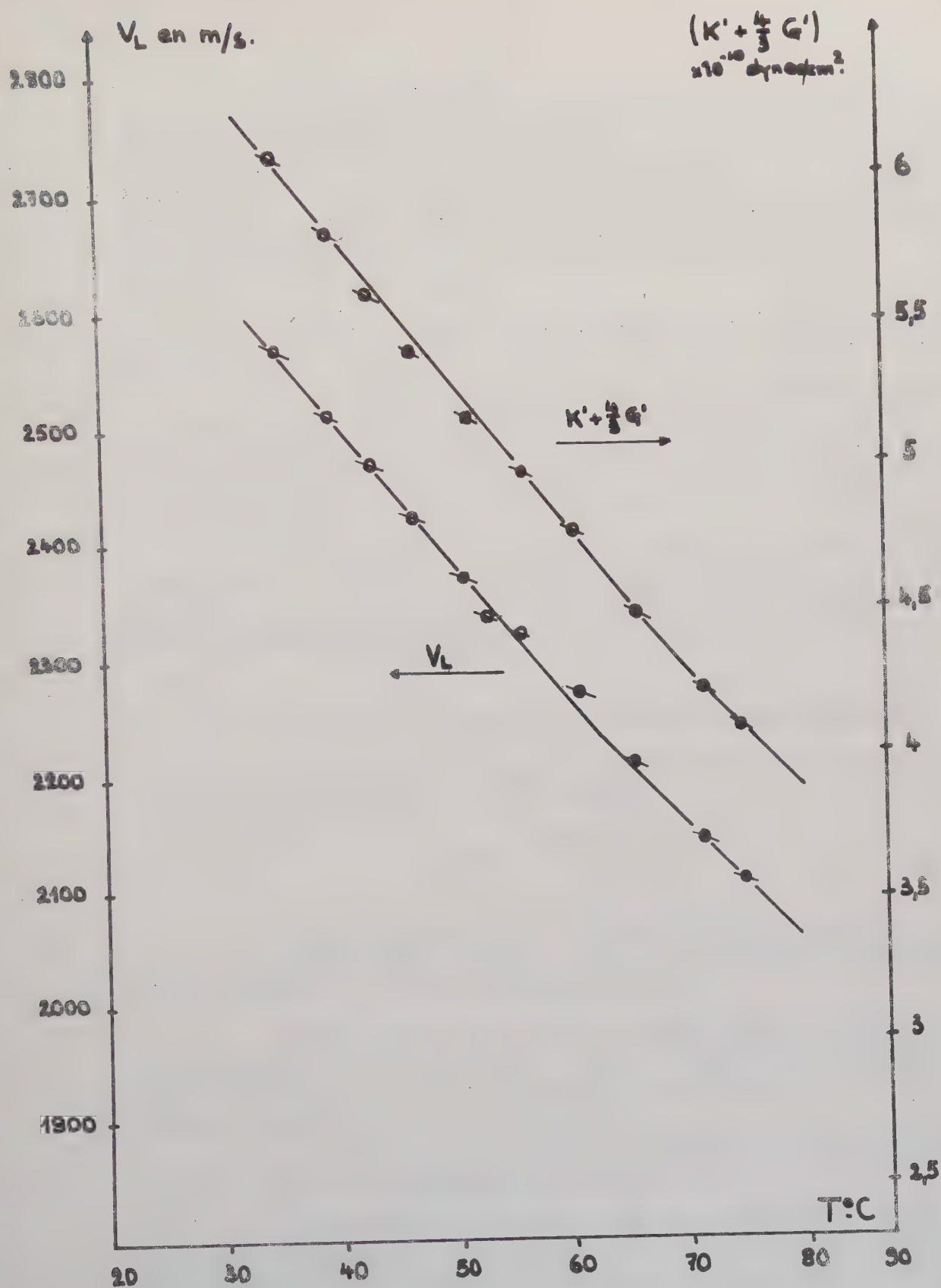


Fig. 21 : Courbes de la variation de V_L et de $(K' + \frac{4}{3} G')$ en fonction de la température à 5 MHz.

b) Ondes transversales : L'étude de la vitesse transversale en fonction de la température est beaucoup moins aisée car l'absorption est plus importante dans ce cas. Seule, sa variation à 1,02 MHz a pu être tracée dans un large domaine de température. Nous montrerons cependant, grâce au modèle rhéologique proposé, que l'étude de l'onde longitudinale permet d'interpréter les résultats sans avoir recours à ceux donnés par l'onde transversale.

La fig. 22 représente la variation de la vitesse transversale en fonction de la température, à la fréquence de 1,02 MHz .

Nous obtenons un faisceau de courbes parallèles, décroissantes dont la pente au voisinage de 42°C est égale à -10,8 m/s/°C. La vitesse, à température donnée, augmente avec la cristallinité. Le tableau XVI comporte également les valeurs de la vitesse de propagation de l'onde transversale à 42°C dans chaque cas.

En ce qui concerne les autres fréquences (2 et 3,3 MHz), seules quelques valeurs de la vitesse de propagation ont pu être déterminées (fig. 23 et 24). Néanmoins, les portions de courbe obtenues présentent les mêmes caractéristiques qu'à 1,02 MHz.

III. 4. c. 2 Tangentes de l'angle de perte mécanique

La tangente de l'angle de perte mécanique est liée, dans tous les cas, à l'absorption A par la formule :

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{2 A V}{\omega}$$

a) Ondes longitudinales : La figure 25 représente les variations de la tangente de l'angle de perte mécanique en fonction de la température à 1,02 MHz pour les éprouvettes I et IV.

Nous n'avons pas tracé les courbes relatives aux autres éprouvettes afin de ne pas surcharger la figure; d'autant plus qu'elles sont assez semblables à celles représentées sur les fig. 26 et 27 qui ont été établies respectivement à 2 et à 3,3 MHz.

Ces courbes présentent un maximum qui se situe à 50,5° ± 0,5°C. Ils sont compris entre 7,9 et 6,6. 10⁻² .

A la fréquence de 2 MHz (fig. 26), nous observons un faisceau de courbes présentant un maximum à 53° ± 0,5°C qui est d'autant plus élevé que le taux de cristallinité diminue, et qui est compris entre 7,0 et 8,8. 10⁻² .

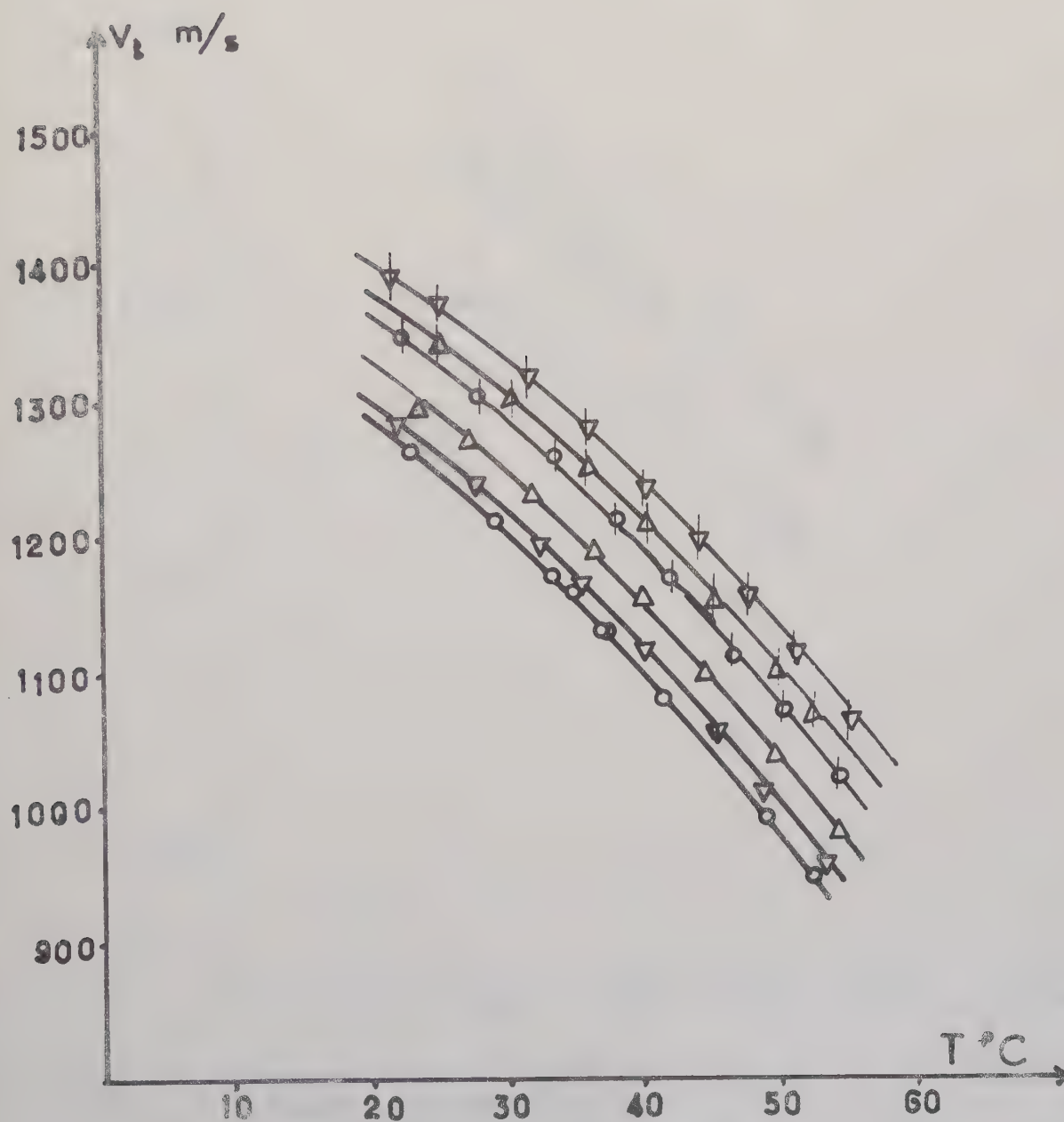


Fig. 22 : Courbes de la variation de V_t en fonction de la température à 1,02 MHz.

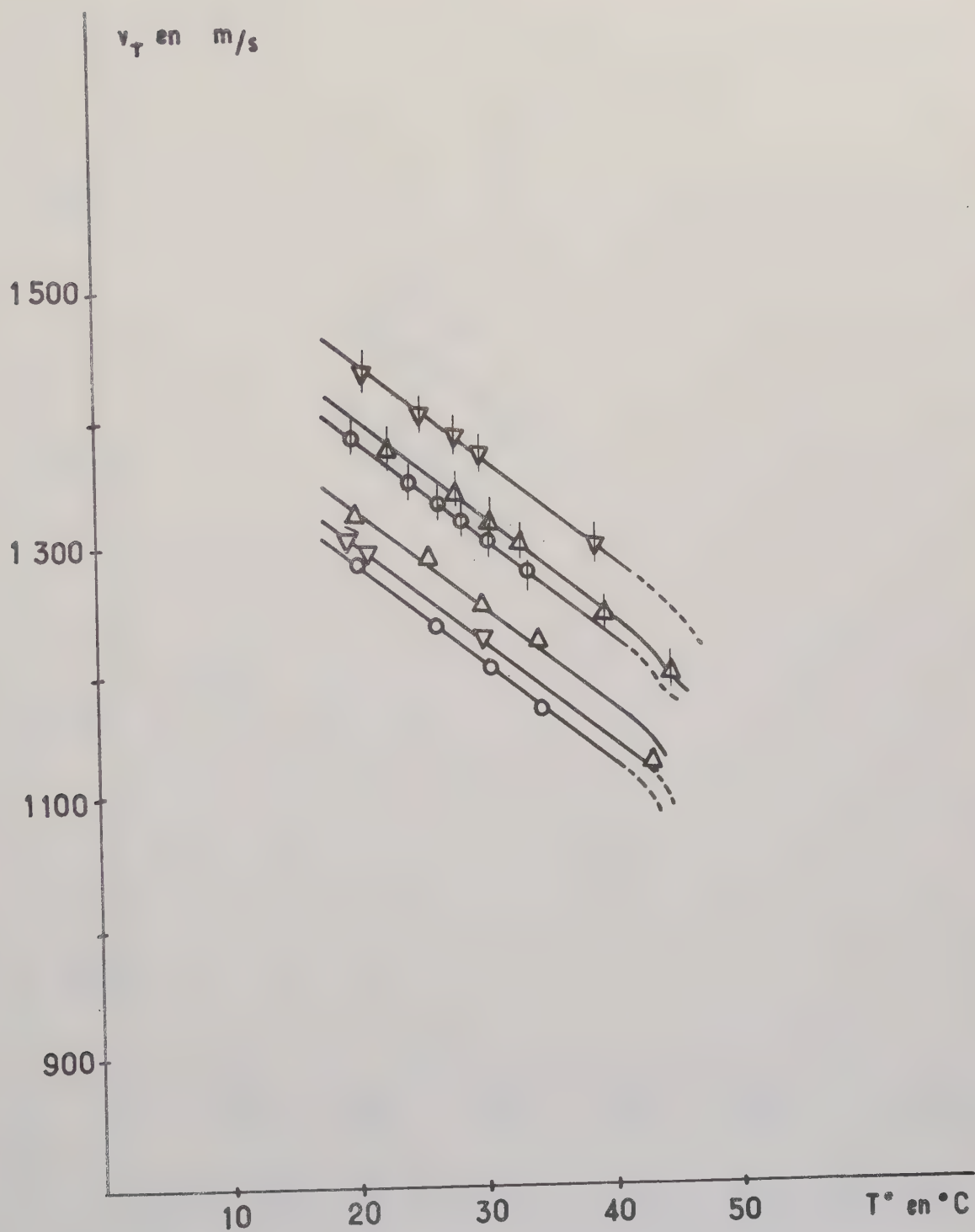


Fig. 23 : Courbes de la variation de V_t en fonction de la température à 2 MHz.

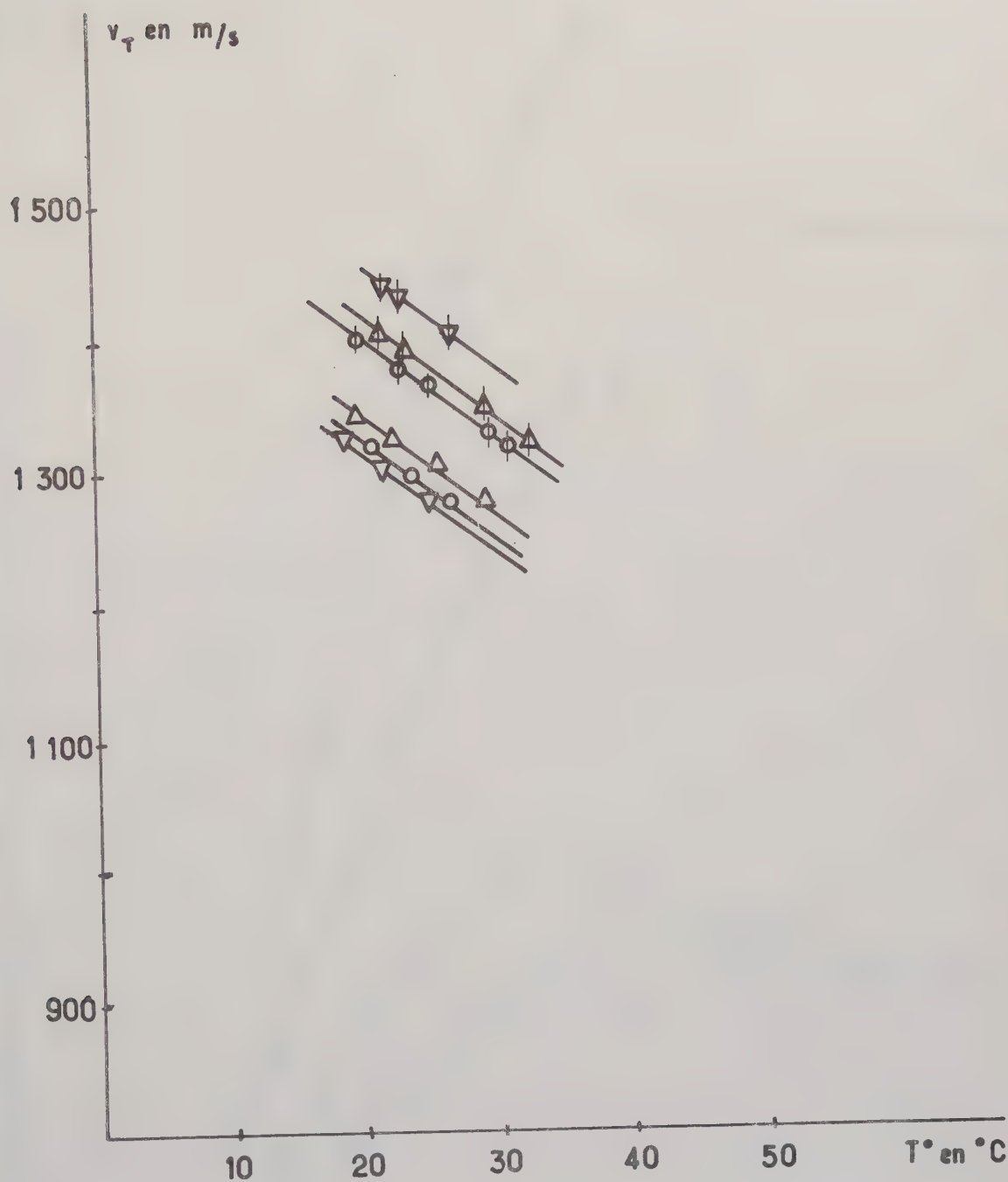


Fig. 24 : Courbes de la variation de V_t en fonction de la température à 3,3 MHz.

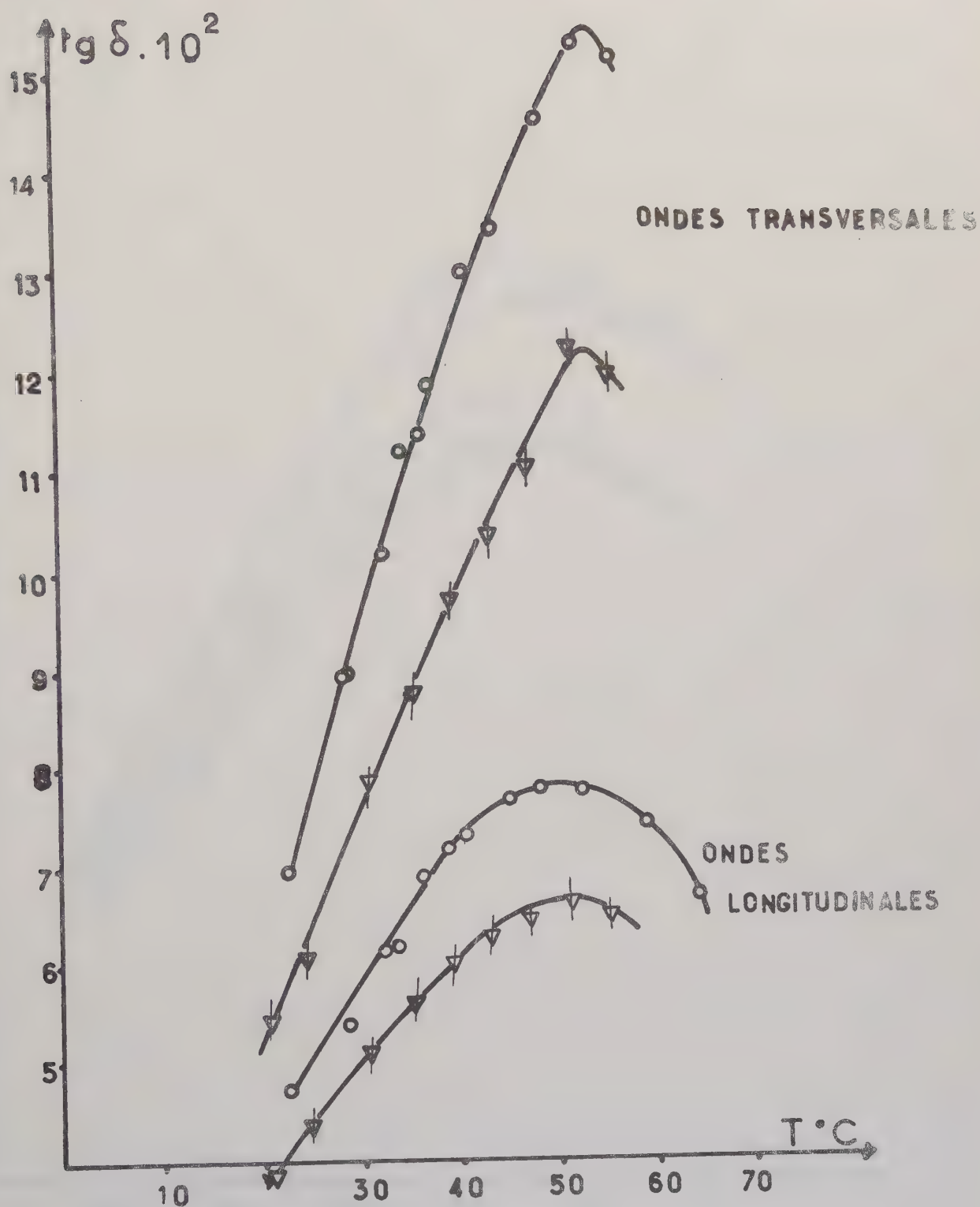


Fig. 25 : Courbes de la variation de $\text{tg } \delta$ en fonction de la température à 1,02 MHz.

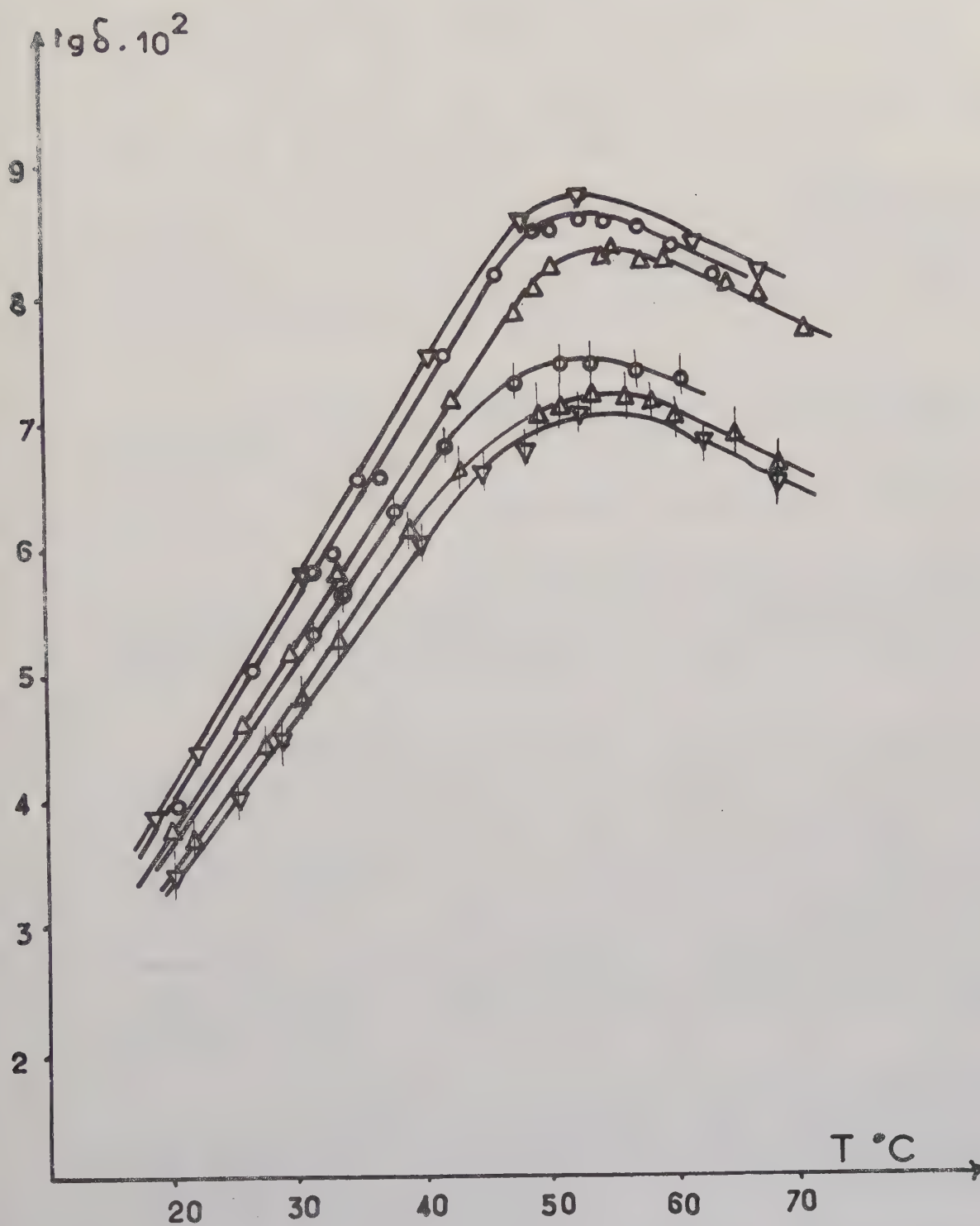


Fig. 26 : Courbes de la variation de $\text{tg} \delta$ longitudinale en fonction de la température à 2 MHz.

La figure 27 représente les mêmes courbes à 3,3 MHz. Là encore, l'évolution est la même. Les maxima se situent entre $7,2$ et $8,9 \cdot 10^{-2}$ et correspondent à une température de $57,5 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Enfin, nous avons tracé sur la fig. 28, la courbe représentative de $\text{tg } \delta$ en fonction de la température à la fréquence de 5 MHz pour l'éprouvette II. Son maximum se situe à $62,5 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Tous ces résultats montrent que le maximum présenté par la tangente de l'angle de perte mécanique se trouve à une température qui varie avec la fréquence. Aussi, de nombreux auteurs (tableau XIV) l'ont-ils associé à un phénomène de relaxation. Nous reviendrons sur ce point dans la suite de notre exposé.

b) Ondes transversales : La fig. 25 représente, pour les éprouvettes I et IV, la variation de $\text{tg } \delta$ en fonction de la température à la fréquence de 1,02 MHz.

Les courbes présentent un maximum qui se situe à $53,5 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

La fig. 29 montre l'évolution de $\text{tg } \delta$ en fonction du taux de cristallinité pour la fréquence de 2 MHz : comme dans le cas de l'onde longitudinale, les valeurs de $\text{tg } \delta$ sont, en général, d'autant plus élevées que le taux de cristallinité est plus faible.

c) Discussion des résultats : Au cours de l'étude faite à la fréquence de 1,02 MHz, nous avons observé que, selon le type d'onde utilisé, le maximum n'était pas situé à la même température. Comme nous sommes en présence de 2 formes d'ondes conduisant à des modules différents dans chaque cas, on peut donc penser que le phénomène de relaxation associé au maximum présenté par la tangente de l'angle de perte mécanique n'est pas le même selon que l'on étudie l'un ou l'autre des modules. Ces derniers dépendent de l'appareil utilisé et, par conséquent, du domaine de fréquence étudié. Cela explique les divergences relevées dans la littérature lorsqu'on compare sur plusieurs décades les résultats obtenus.

Il semble donc que ce soit une erreur d'associer l'étude de la tangente d'angle de perte mécanique à celle d'un phénomène de relaxation, d'autant plus que la température où se situe le maximum peut varier à fréquence fixe si le taux de cristallinité est très différent d'une éprouvette à l'autre (67) (70) (72).

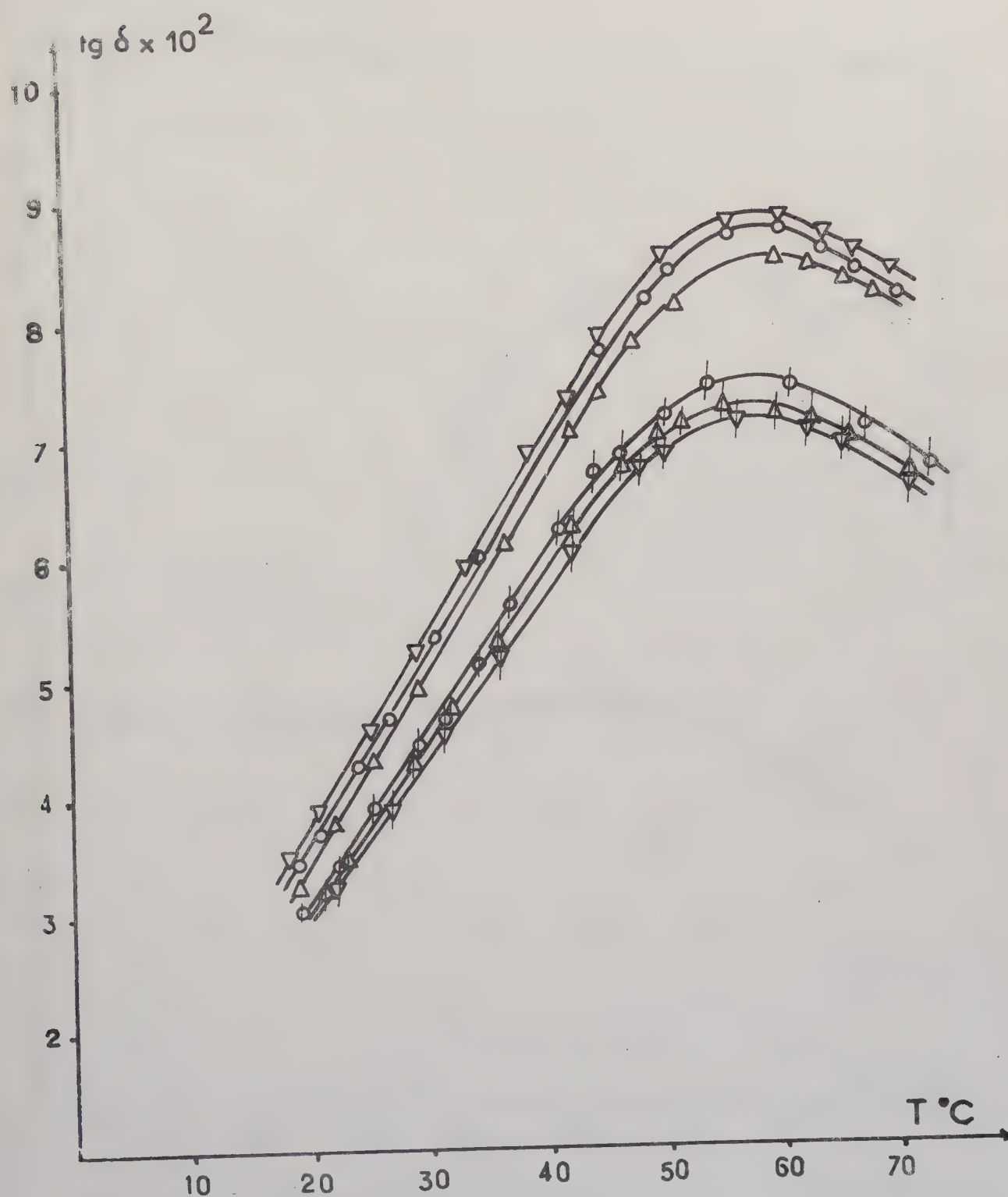


Fig. 27 : Courbes de la variation de $\text{tg } \delta$ longitudinale en fonction de la température à 3,3 MHz.

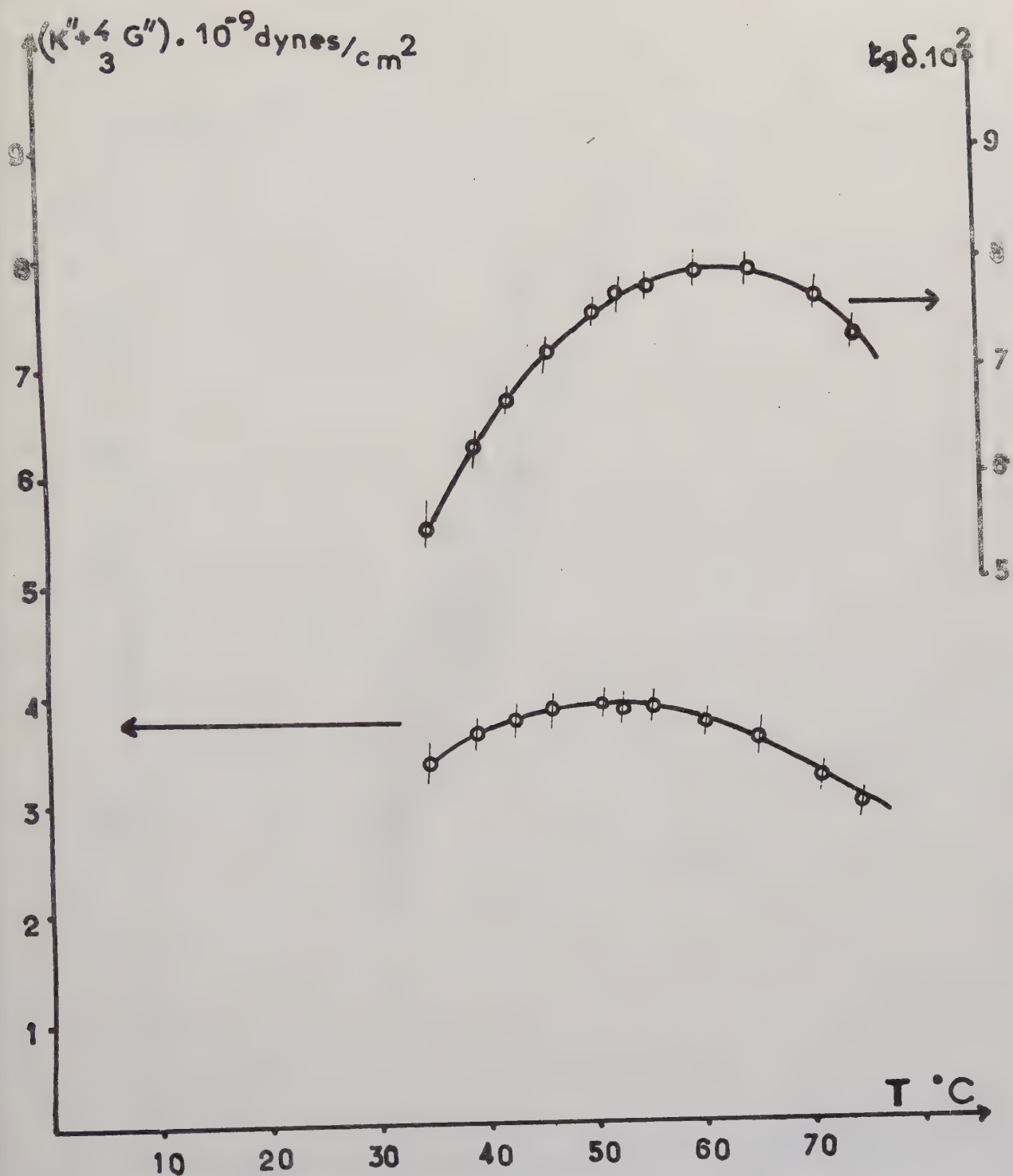


Fig. 28 : Courbes de la variation de $\text{tg} \delta$ longitudinale et de $(K'' + \frac{4}{3} G'')$ en fonction de la température à 5 MHz.

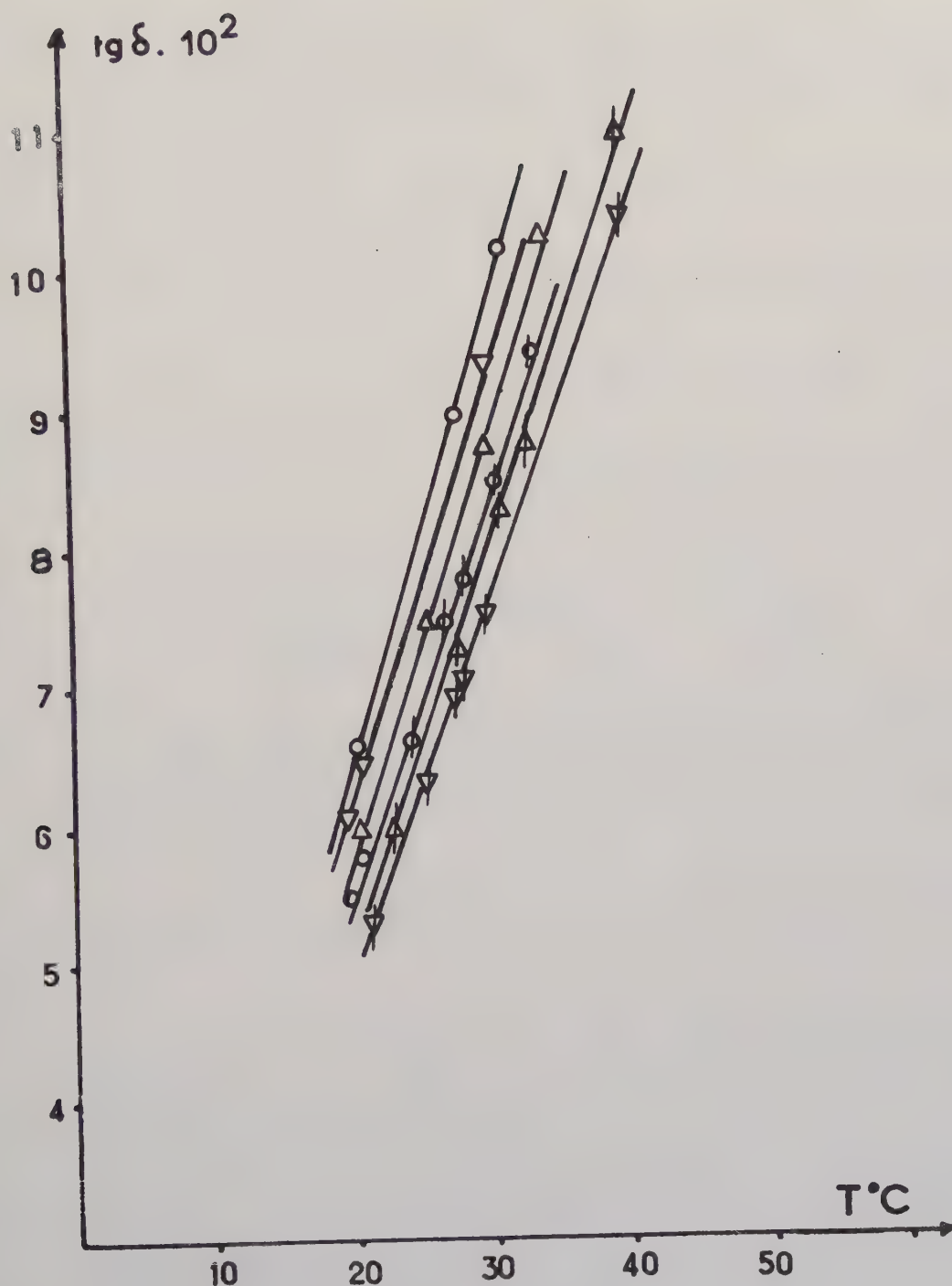


Fig. 29 : Courbes de la variation de $\text{tg } \delta$ transversale en fonction de la température à 2 MHz.

III. 4. c. 3 Modules complexes

Nous avons étudié la variation des parties réelles et imaginaires des valeurs complexes obtenues à partir des vitesses de propagation et des tangentes de l'angle de perte mécanique. La théorie prévoit que :

$$\text{a) en ondes longitudinales : } \left\{ \begin{array}{l} \text{Ré} (K^* + \frac{4}{3} G^*) = \rho V_L^2 \cos \delta \sim K' + \frac{4}{3} G' \\ \text{Im} (K^* + \frac{4}{3} G^*) = \rho V_L^2 \sin \delta \sim K'' + \frac{4}{3} G'' \end{array} \right.$$

$$\text{b) en ondes transversales : } \left\{ \begin{array}{l} \text{Ré} (G^*) = \rho V_t^2 \cos \delta = G' \\ \text{Im} (G^*) = \rho V_t^2 \sin \delta = G'' \end{array} \right.$$

a) Ondes longitudinales

Parties réelles :

Nous avons reporté sur la figure 30 les variations de la partie réelle du module complexe en fonction de la température à la fréquence de 1,02 MHz. Elles forment un faisceau de courbes parallèles entre elles dont la pente, au voisinage de 42°C est égale à $-6,1 \times 10^8 \text{ dynes/cm}^2 / ^\circ\text{C}$.

Les valeurs de $(K' + 4 G'/3)$ à cette température sont reportées dans le tableau XVI. Elles augmentent en général avec la cristallinité.

Les figures 31, 32, et 21 rendent compte des variations des parties réelles en fonction de la température, respectivement aux fréquences 2, 3,3 et 5 MHz. Dans tous les cas, nous avons également un faisceau de courbes parallèles, linéaires entre 30 et 60°C. A température et fréquence fixe, les valeurs de la partie réelle du module augmentent avec le taux de cristallinité. Cependant, la pente de ces courbes augmente avec la fréquence. Nous l'avons calculée à chaque fréquence au voisinage de la température où se situe le maximum présenté par la partie imaginaire. Les valeurs ainsi obtenues sont reportées dans le tableau XVII où se trouve également celles de la partie réelle correspondant à chaque éprouvette à cette température.

Partie imaginaire

La figure 33 représente la variation des parties imaginaires ($K'' + 4 G''/3$) en fonction de la température à la fréquence de 1,02 MHz.

Les résultats conduisent à une courbe unique et, de ce fait, indépendante du taux de cristallinité. Elle présente un maximum qui se situe à la température de $42 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Sa valeur a été reportée dans le tableau XVI.

En ce qui concerne les autres fréquences, les mêmes résultats se retrouvent (fig. 34 et 28) :

- une seule courbe par fréquence indépendante du taux de cristallinité du matériau,
- un maximum dont la valeur semble être indépendante de la fréquence :

à 1,02 MHz	$3,95 \times 10^9$ dynes/cm ²
à 2 MHz	$3,95 \times 10^9$ dynes/cm ²
à 3,3 MHz	$3,95 \times 10^9$ dynes/cm ²
à 5 MHz	$3,90 \times 10^9$ dynes/cm ²

- Par contre la température où se situe ce maximum varie avec la fréquence :

à 1,02 MHz	$42^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$
à 2 MHz	$46,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$
à 3,3 MHz	$50 \pm 0,5^\circ\text{C}$
à 5 MHz	$51,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$

b) Ondes transversales

Partie réelle

Nous avons représenté sur la figure 35 la variation de G' en fonction de la température à la fréquence de 1,02 MHz. Les courbes obtenues sont parallèles entre elles et approximativement linéaires entre 30 et 60°C . Leur pente, au voisinage de 42°C , est égale à $-3,5 \times 10^8$ dynes/cm²/°C. Les valeurs de G' à cette température sont reportées dans le tableau XVI. On voit qu'elles augmentent en général avec la cristallinité.

La figure 36 montre l'évolution de G' aux autres fréquences

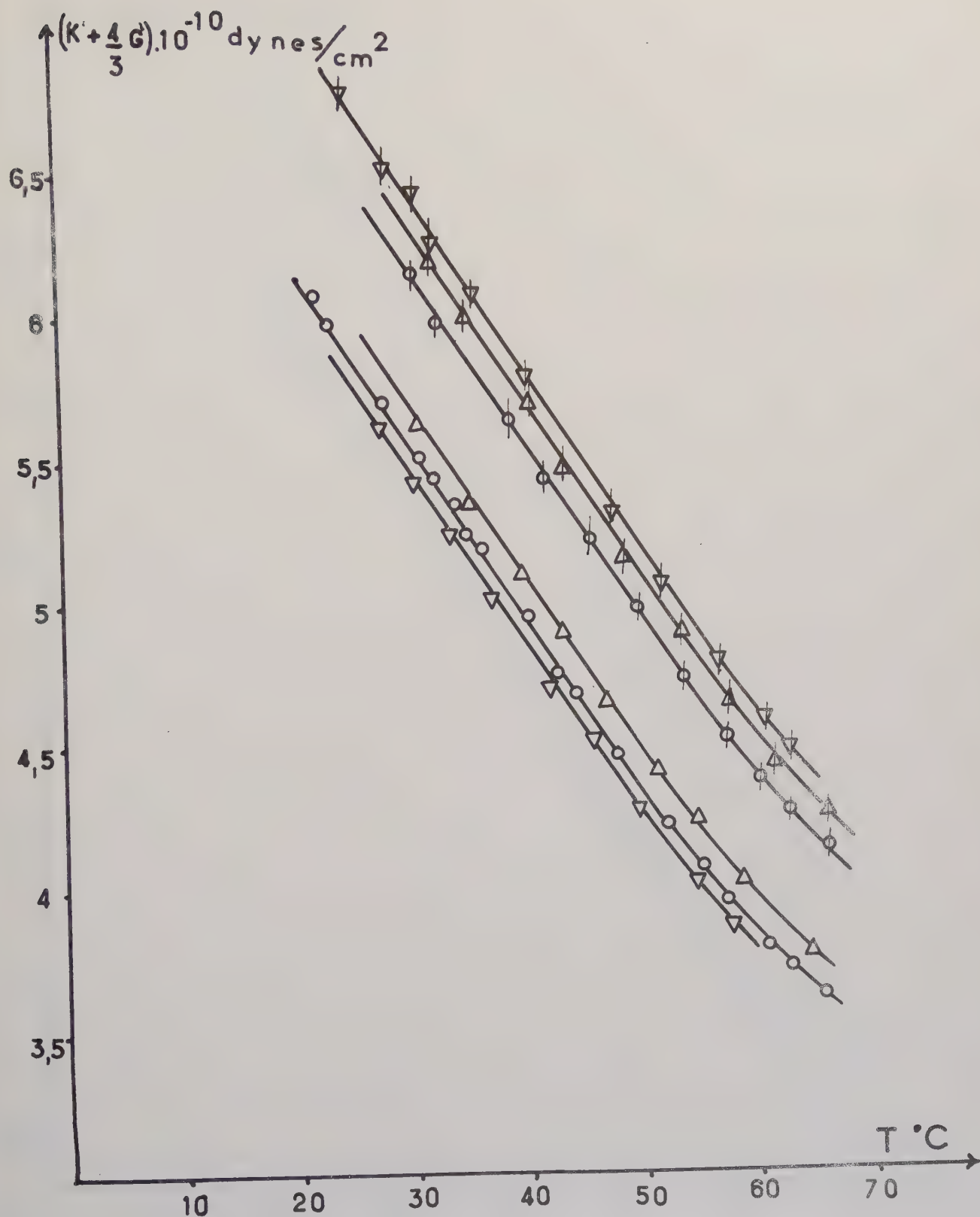


Fig. 30 : Courbes de la variation de $(K' + \frac{4}{3} G')$ en fonction de la température à 1,02 MHz.

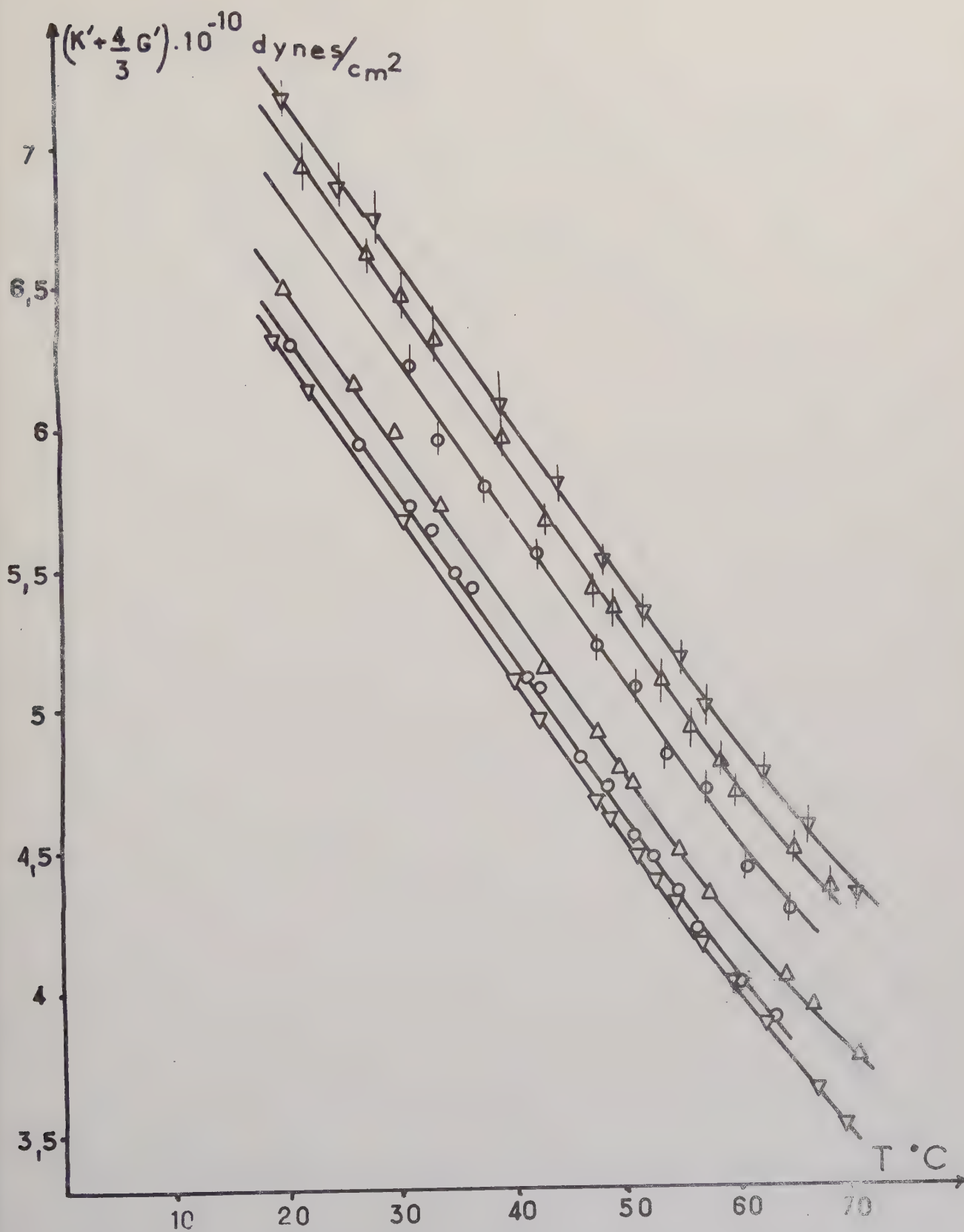


Fig. 31 : Courbes de la variation de $(K' + \frac{4}{3} G')$ en fonction de la température à 2 MHz.

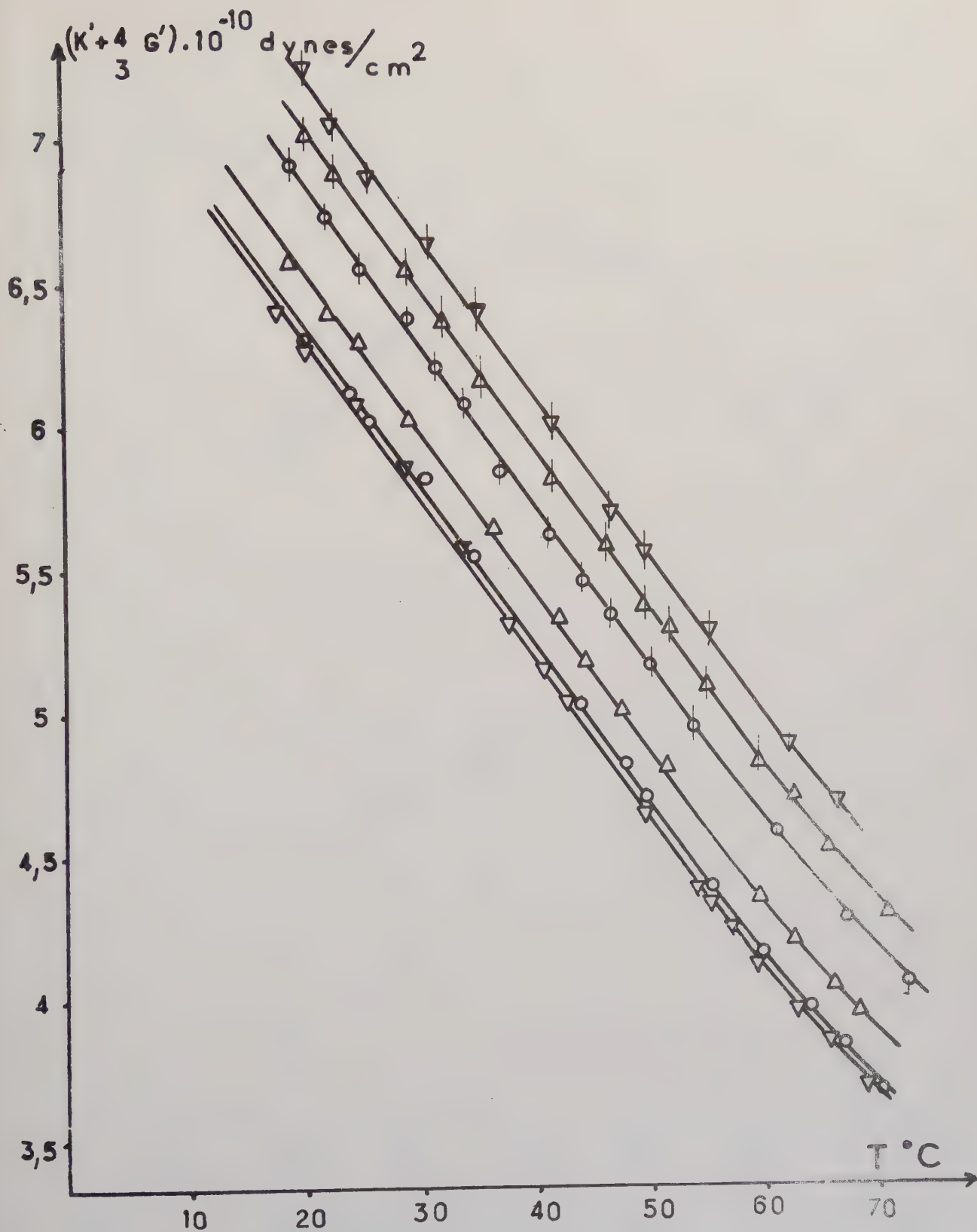


Fig. 32 : Courbes de la variation de $(K' + \frac{4}{3} G')$ à 3,3 MHz.

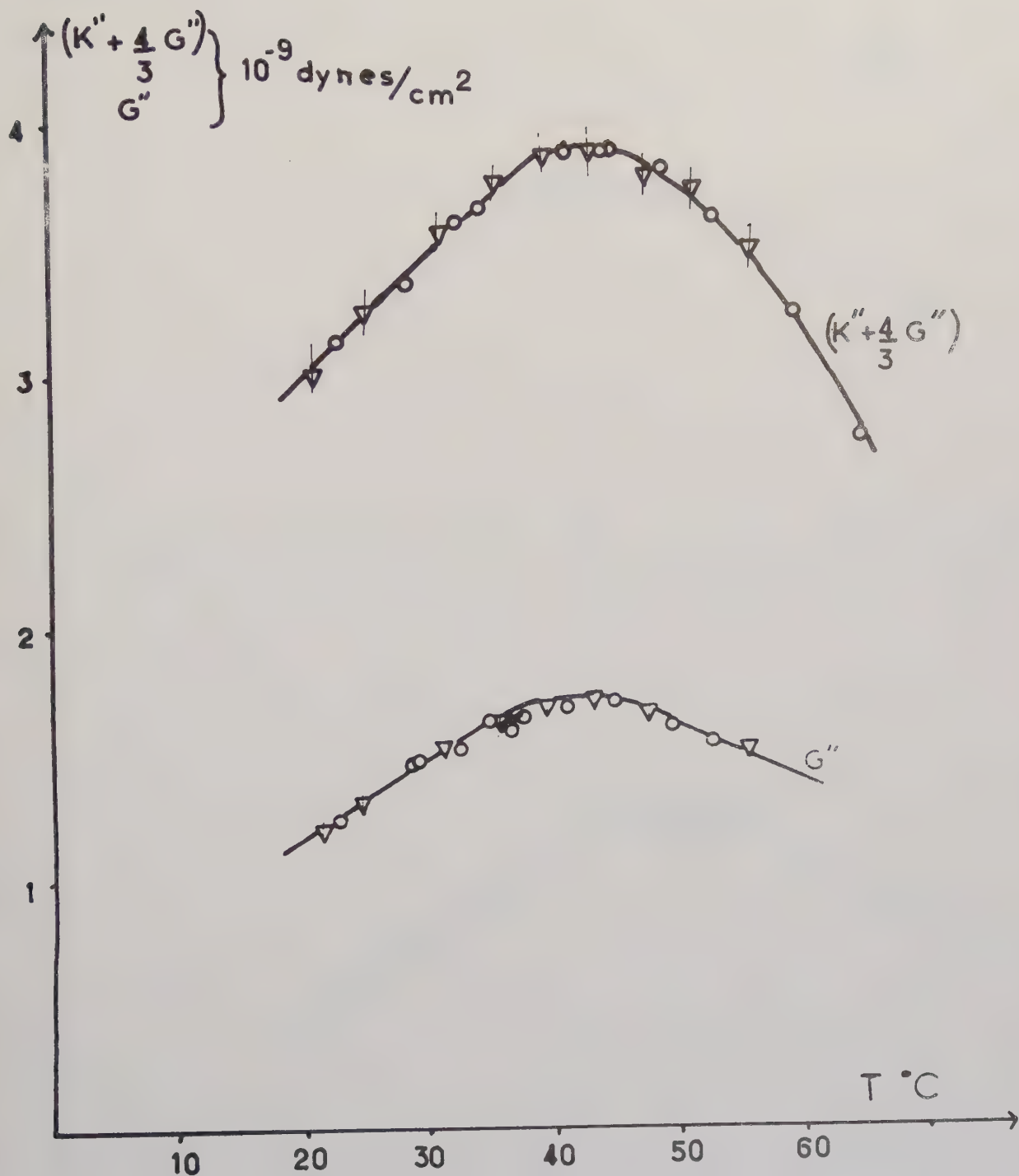


Fig. 33 : Courbes de la variation de $\left(K'' + \frac{4}{3} G'' \right)$ et de G'' en fonction de la température à 1,02 MPz.

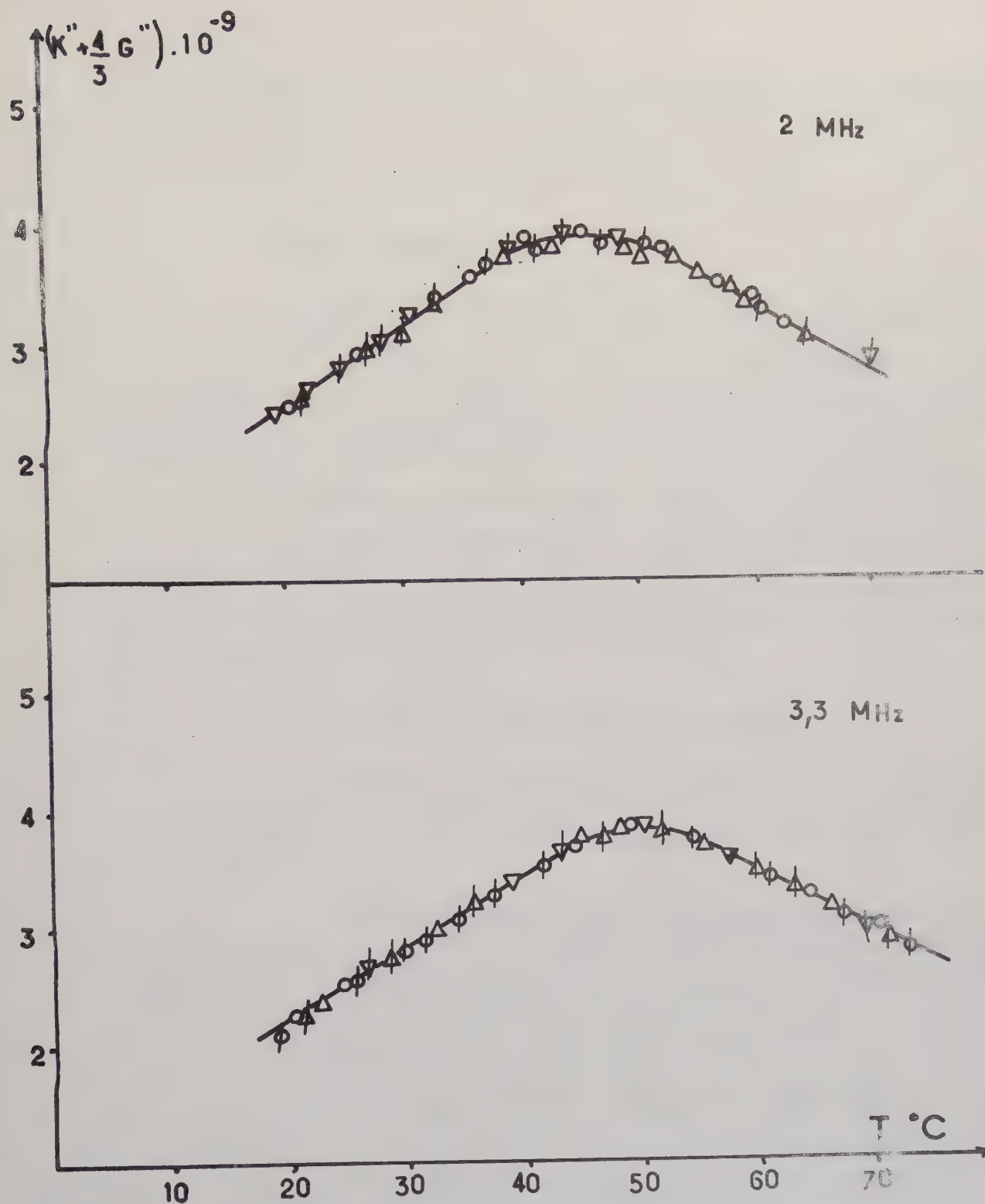


Fig. 34 : Courbes de la variation de $(K'' + \frac{4}{3} G'')$ en fonction de la température à 2 et 3,3 MHz.

(2 et 3,3 MHz). Dans ces cas, bien que les points expérimentaux ne se situent pas dans un intervalle de température assez important, on peut raisonnablement admettre que la variation de G' en fonction de la cristallinité suit la même loi qu'à la fréquence de 1,02 MHz.

b) Partie imaginaire

La variation de G'' à 1,02 MHz en fonction de la température se trouve sur la figure 33. La courbe présente un maximum à $42 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Si l'on compare cette valeur à celle obtenue pour $K'' + \frac{4}{3} G''$, on constate qu'elles sont identiques. C'est donc que nous avons trouvé une température associée à un phénomène de relaxation, qui serait indépendante du type d'onde considérée et par conséquent du module.

La valeur du maximum a été reportée dans le tableau XVI.

La figure 37 représente les résultats expérimentaux obtenus aux autres fréquences (2 et 3,3 MHz). On peut voir que ces courbes sont également indépendantes du taux de cristallinité. Malheureusement, il n'a été possible dans aucun cas d'obtenir un maximum, car il se situe à des températures où l'absorption est trop élevée.

c) Interprétation. Discussion des résultats

1°) le tableau XVI montre que l'évolution des parties réelles à une température et une fréquence donnée n'est pas liée à celle des dimensions des cristallites. Par conséquent, on peut considérer que seule la cristallinité intervient.

2°) Les parties réelles des modules de cisaillement et de compressibilité sont fonctions du taux de cristallinité. Cela laisserait supposer que les mesures ultrasonores peuvent être un moyen d'accéder à la mesure du taux de cristallinité des polymères.

On pourrait écrire d'une façon générale :

$$M' = (M'_{cr} \cdot X/100) + [M'_a (100 - X) / 100]$$

soit :

$$M' = \frac{X}{100} (M'_{cr} - M'_a) + M'_a$$

M'_a et M'_{cr} étant les valeurs des parties réelles des modules dues respectivement aux polymères amorphe et cristallin.

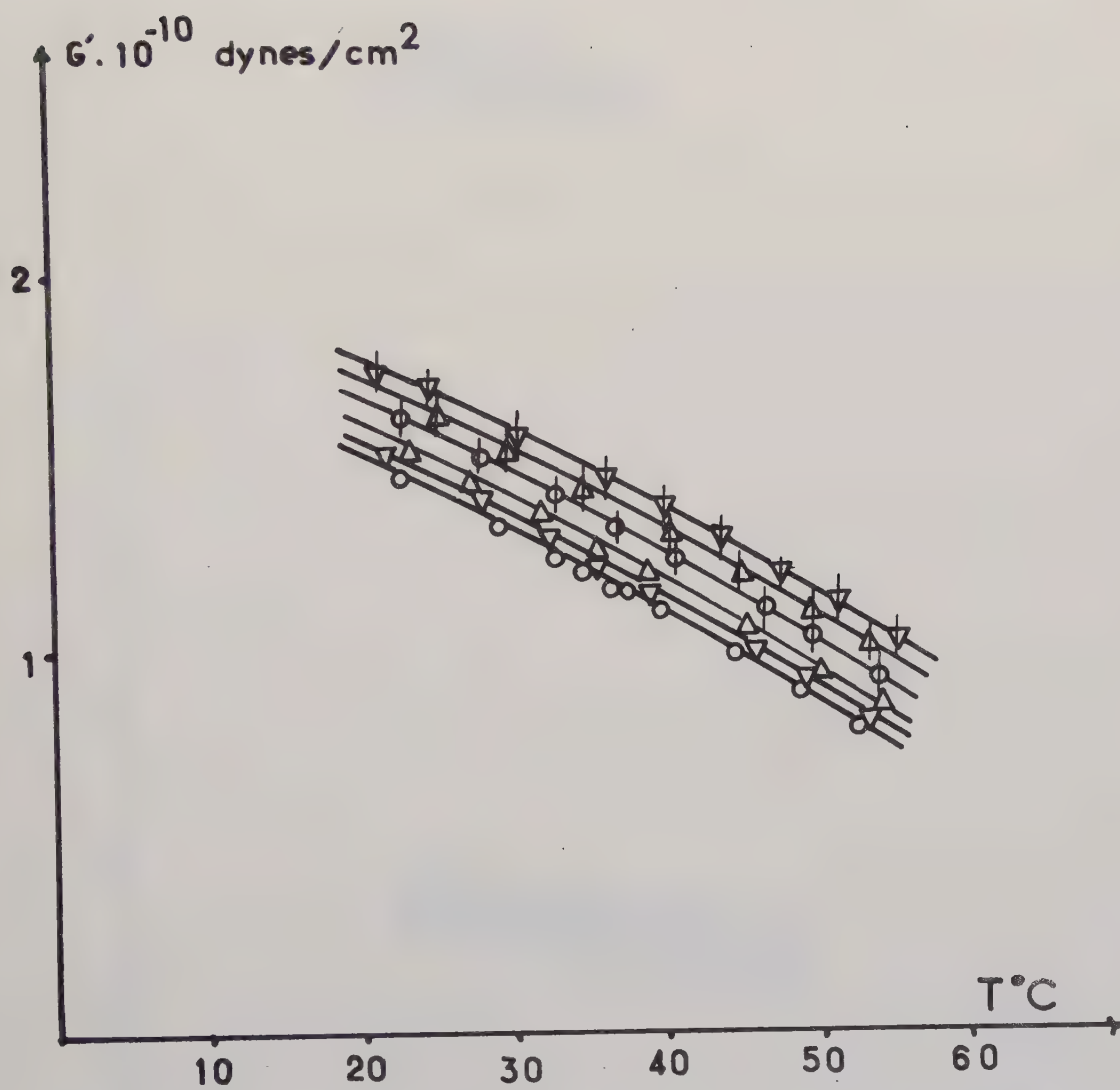


Fig. 35 : Courbes de la variation de G' en fonction de la température à 1,02 MHz.

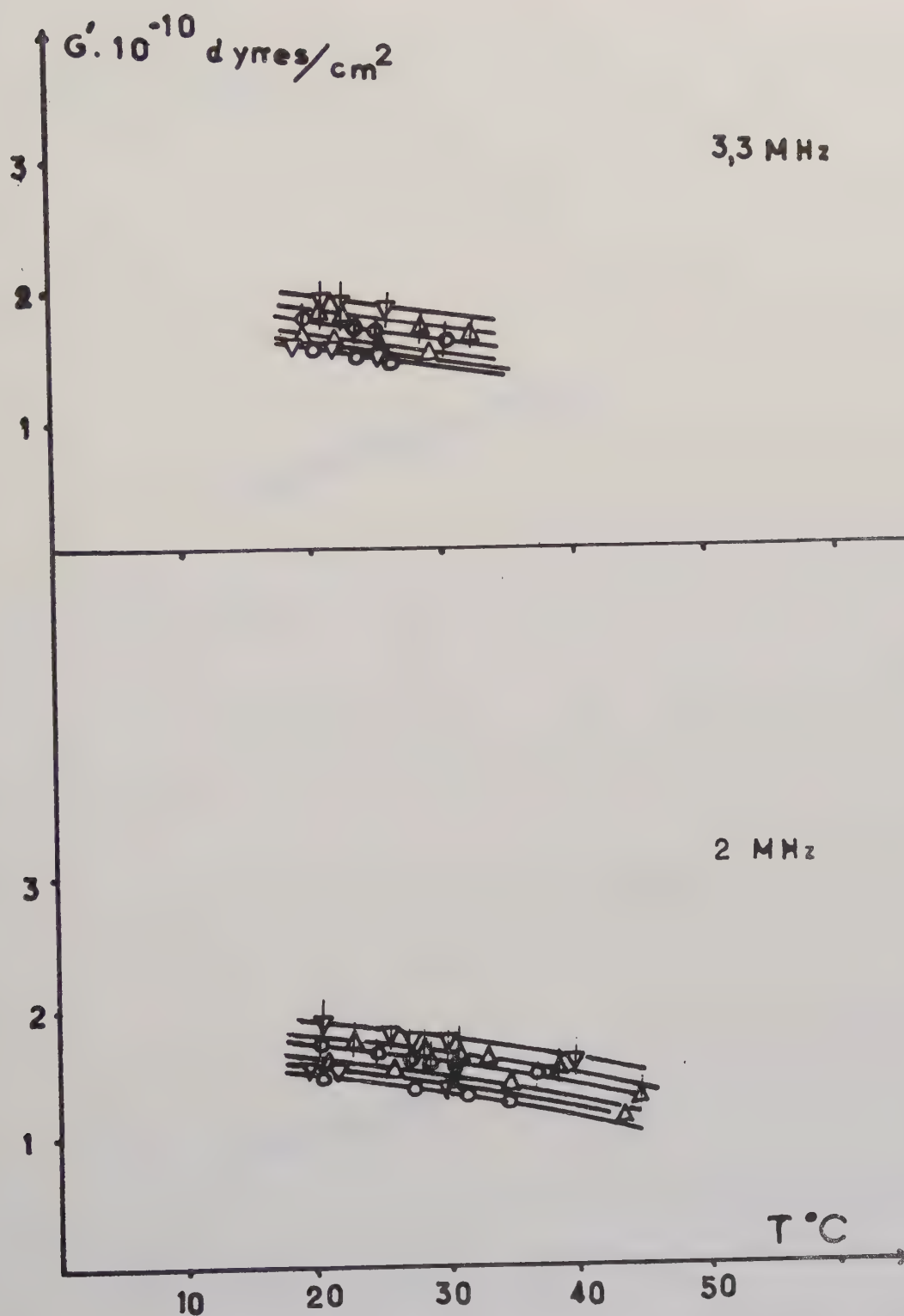


Fig. 36 : Courbes de la variation de G' en fonction de la température à 2 et 3,3 MHz.

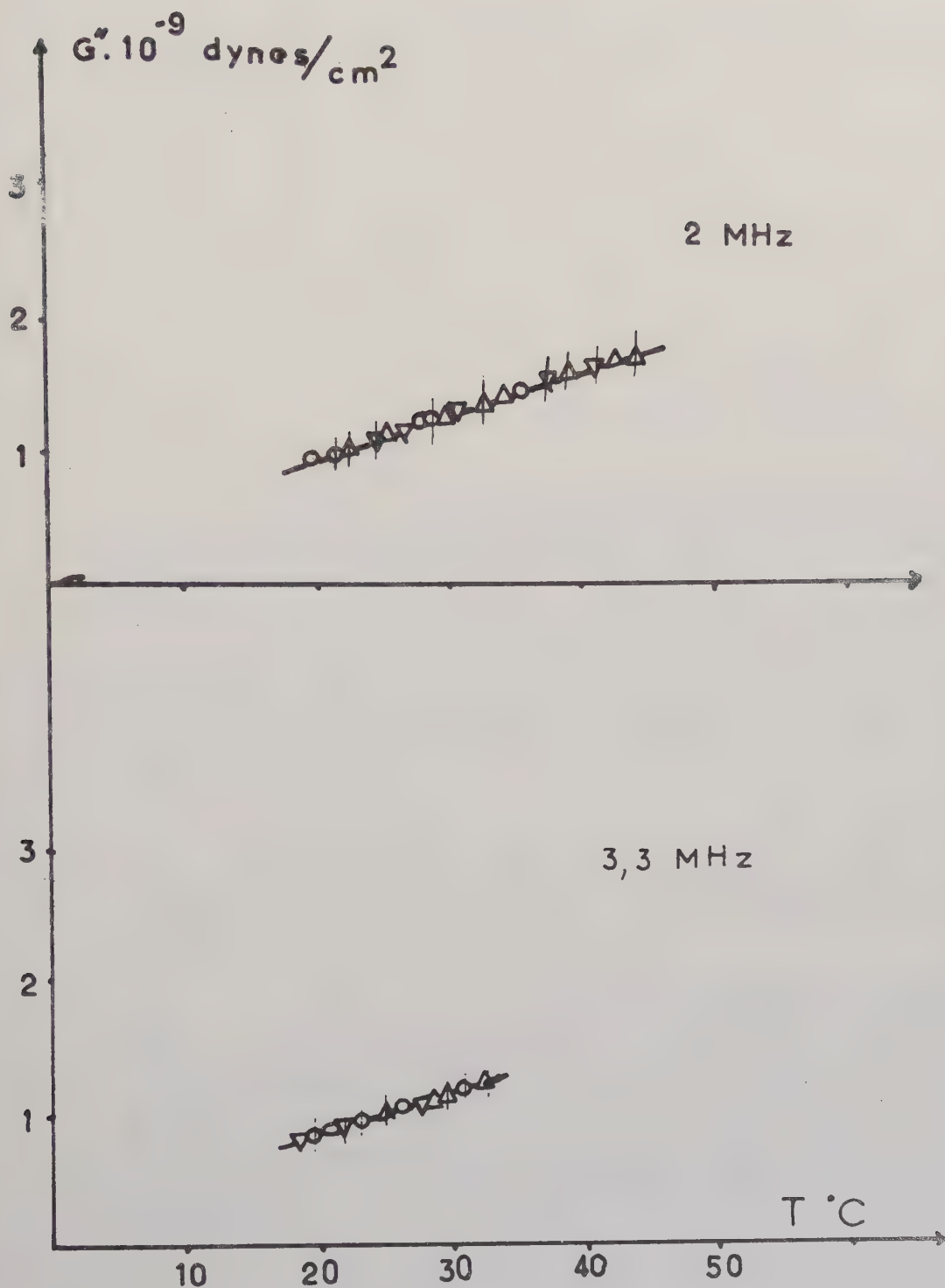


Fig. 37 : Courbes de la variation de G' en fonction de la température à 2 et 3,3 MHz.

Nous avons porté sur la figure 38 les valeurs de $K' + \frac{4}{3} G'$ observées à la fréquence de 1,02 MHz et à 42°C en fonction du taux de cristallinité X. Sauf pour les éprouvettes III et IV, ces points s'alignent dans les 2 cas.

Extrapolées, ces courbes conduisent aux résultats suivants:

$$K'_{cr} + 4 G'_{cr} / 3 = 7,20 \times 10^{10} \text{ dynes/cm}^2$$

$$K'_a + 4 G'_a / 3 = 0,75 \times 10^{10} \text{ dynes/cm}^2$$

$$G'_{cr} = 1,65 \times 10^{10} \text{ dynes/cm}^2$$

$$G'_a = 0,10 \times 10^{10} \text{ dynes/cm}^2$$

En ce qui concerne les éprouvettes III et IV, il se pourrait que les valeurs plus élevées trouvées soient dues à la présence d'une structure hexagonale mise en évidence dans le chapitre précédent.

La figure 38 montre, d'autre part, l'intérêt des mesures ultrasonores pour la détermination du taux de cristallinité : dans le cas de l'onde longitudinale, la variation de la partie réelle du module en fonction de la cristallinité est beaucoup plus importante car elle est influencée par 2 coefficients qui varient dans le même sens avec la cristallinité.

3°) Les parties imaginaires des modules de cisaillement et de compressibilité ne dépendent pas du taux de cristallinité. Ceci tend à prouver qu'elles sont directement liées à la partie amorphe du matériau et à son comportement visco-élastique.

D'autre part, le fait que les courbes correspondant aux éprouvettes I et II (polypropylène oxydé) se superposent aux précédentes montre que le phénomène observé est indépendant de l'état d'oxydation du polymère. Comme celui-ci correspond en majeure partie à la formation de groupements peroxydes sur les carbones tertiaires, on pourrait supposer que la partie imaginaire est directement liée aux vibrations du squelette de la chaîne où aucune modification n'a été apportée lors de l'oxydation.

Tableau XVI

Fréquence 1,02 MHz

éprouvettes	cristallinité suivant(2)	dimension des cristallites en Å	V_L en m/s	V_t en m/s	$(K' + \frac{4}{3} G')$ en dynes/cm ²	G' en dynes/cm ²	$(K'' + \frac{4}{3} G'')$ en dynes/cm ²	G'' dynes/cm ²
I	64, 1	127	2310	1085	$4,84 \times 10^{10}$	$1,07 \times 10^{10}$	$3,95 \times 10^9$	$1,75 \times 10^9$
II	72, 9	188	2440	1170	5,44	1,24	id°	id°
III	60, 5	117	2280	1100	4,75	1,09	id°	id°
IV	74, 5	204	2510	1210	5,71	1,33	id°	id°
V	66, 5	127	2340	1125	5,00	1,14	id°	id°
VI	75, 9	173	2470	1195	5,61	1,30	id°	id°

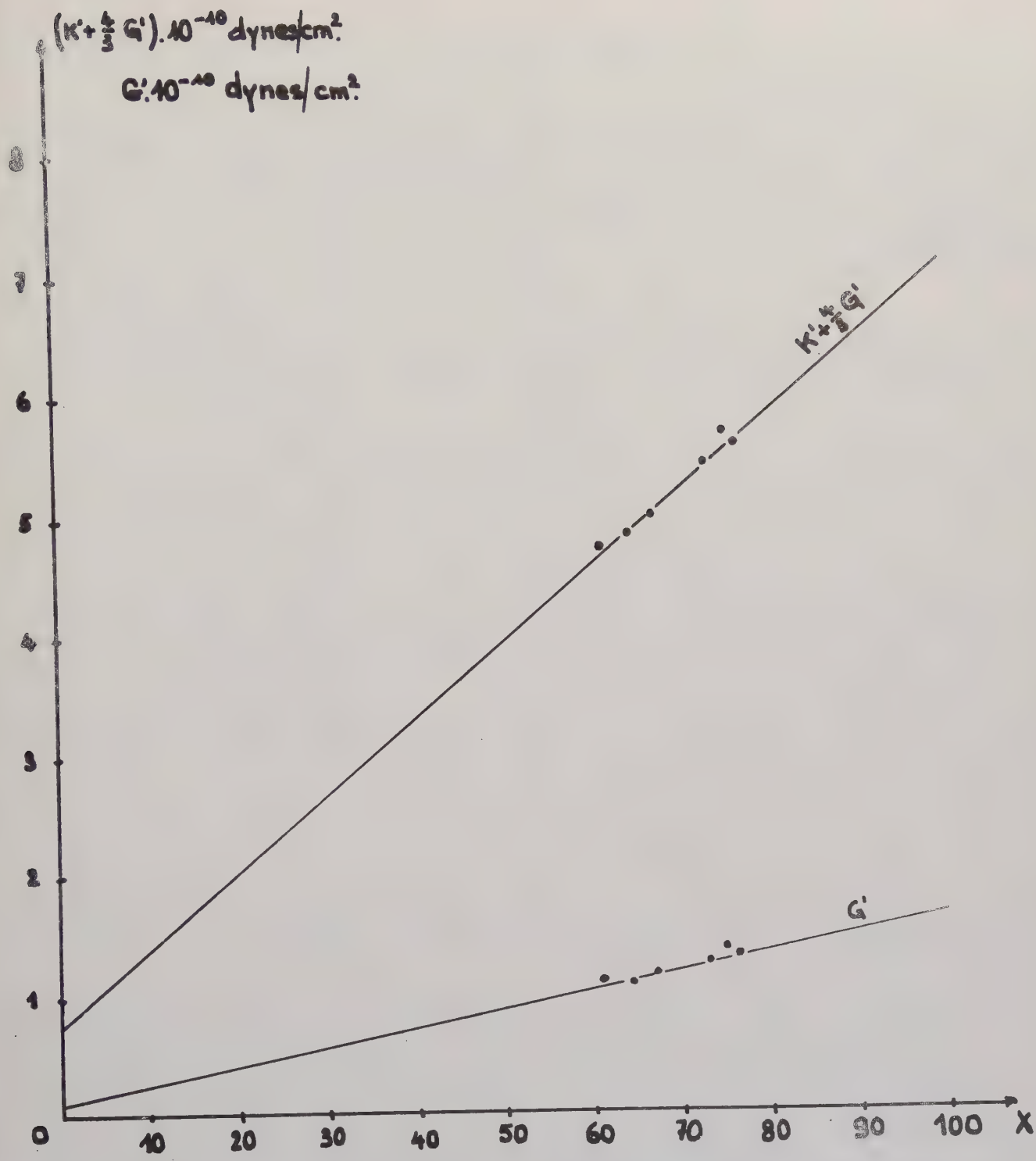


Fig. 38 : Courbes de la variation de $(K' + \frac{4}{3} G')$ et de G' en fonction du taux de cristallinité $\bar{X}$

Tableau XVII

Fréquences	éprouvettes	Température du maximum de $(K''+4/3 G'')$	$(K'+4/3 G')$ à ce max. en dynes/cm ²	$(K''+4/3 G'')$ à ce max. en dynes/cm ²	pente de $(K'+4/3 G')$ au voisinage de ce max. en dyn/cm ² /°C
2	I II III IV V VI	46,5 °C	4,80x10 ¹⁰ 5,28 4,72 5,64 4,96 5,50	3,95x10 ⁹	-5,9x10 ⁸
3,3	I II III IV V VI	50 °C	4,72x10 ¹⁰ 5,20 4,64 5,56 4,88 5,38	3,95x10 ⁹	-5,6x10 ⁸
5	I II III IV V VI	51°,5 °C	- 5,18x10 ¹⁰ - - - -	3,90x10 ⁹	-5,4x10 ⁸

En conclusion, nos résultats expérimentaux peuvent se résumer comme suit :

- 1°) En ce qui concerne la tangente de l'angle de perte mécanique, les divergences relevées dans la littérature proviennent du fait que, à une même fréquence, son maximum varie si le module déterminé est différent. Il serait donc vain de vouloir l'associer à un phénomène de relaxation.
- 2°) Les parties réelles des modules sont fonctions du taux de cristallinité. Elles augmentent avec lui d'une façon linéaire si les valeurs sont prises à la température correspondant au maximum de la partie imaginaire.

Par contre, les pentes des courbes obtenues en faisant varier la température sont indépendantes de la cristallinité.
- 3°) Ces mêmes pentes sont cependant fonction de la fréquence. Elles augmentent avec cette dernière.
- 4°) Les parties imaginaires des modules sont indépendantes de la cristallinité. Nous les avons associées à un phénomène de relaxation dû aux vibrations, sous l'action mécanique, du squelette des chaînes amorphes. Elles présentent un maximum dont la valeur est indépendante de la fréquence mais qui se situe à une température qui augmente lorsque la fréquence croît.

III. 5. ESSAI D'INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX A L'AIDE D'UN MODELE RHEOLOGIQUE LINEAIRE.

Nous rappellerons que les déformations dues aux ultrasons sont très faibles. Dans ce cas, le principe de superposition de BOLTZMAN est applicable et le comportement des matériaux peut être représenté par un modèle rhéologique linéaire simple formé de la combinaison de deux éléments de base (fig. 39) :

- le solide de Hooke dont la représentation symbolique est un ressort.
- le liquide de Newton schématisé par un amortisseur.

Nous avons vu que la partie imaginaire du module représentait la réponse des régions amorphes aux sollicitations dues aux ultrasons et que nous pouvions lui associer un phénomène de relaxation. Par conséquent, dans le domaine des déformations étudiées, on peut représenter la fraction amorphe du matériau par un modèle visco-élastique : le liquide de Maxwell (Annexe I).

Comme les expériences nous ont montré que les régions cristallines ne relaxent pas, on peut donc penser que leur comportement est celui d'un solide purement élastique.

Nous avons donc utilisé dans ce cas un solide de Hooke. De sorte que le modèle rhéologique linéaire pourrait être constitué par un solide de Hooke et un liquide de Maxwell en parallèles * (fig. 39).

Nous allons étudier le comportement d'un tel modèle sous l'action d'une déformation mécanique dynamique afin de voir s'il permet d'expliquer les phénomènes observés.

a) Equations rhéologiques du corps modèle

Si S représente la contrainte totale appliquée au modèle, on peut écrire qu'elle est la somme de deux contraintes S_1 et S_2 appliquées respectivement aux deux éléments en parallèles. On aura alors :

$$S = S_1 + S_2$$

$$S_1 = G_c \gamma$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G_a} \frac{dS_2}{dt} + \frac{1}{\eta_a} S_2$$

G_c est le module de cisaillement de la partie élastique,
 γ est la déformation globale due à S .

En éliminant S_1 et S_2 dans le système d'équations précédent, on obtient :

$$(21) \quad \eta_a (G_a + G_c) \frac{d\gamma}{dt} + G_a G_c \gamma = \eta_a \frac{dS}{dt} + G_a S$$

* Le modèle utilisé ici peut être considéré comme un corps de Maxwell généralisé limité à un seul élément viscoélastique.

posons $\tau_G = \frac{\eta_a}{G_a}$. τ_G est le temps de relaxation, associé au modèle de Maxwell

L'équation (21) s'écrit :

$$(22) \quad G_c \gamma + \tau_G (G_a + G_c) \frac{d\gamma}{dt} = \tau_G \frac{dS}{dt} + S$$

Appliquons maintenant à notre modèle une contrainte de charge sinusoïdale de la forme :

$$S = S_o e^{j\omega t}$$

La déformation correspondante aura pour équation générale

$$\gamma = \gamma_o e^{j(\omega t - \delta)}$$

L'équation (22) peut alors s'écrire :

$$S_o + \tau_G S_o j\omega = G_c \gamma_o e^{-j\delta} + \tau_G (G_a + G_c) j\omega e^{-j\delta}$$

En séparant les parties réelle et imaginaire, on obtient le système d'équation suivant :

$$\begin{aligned} \frac{S_o}{\gamma_o} &= G_c \cos \delta + \omega \tau_G (G_a + G_c) \sin \delta \\ \omega \tau_G \frac{S_o}{\gamma_o} &= \omega \tau_G (G_a + G_c) \cos \delta - G_c \sin \delta \end{aligned}$$

soit :

$$(23) \quad \begin{cases} \cos \delta = \left[\frac{1}{G_a + G_c} + \frac{G_a G_c}{(G_a + G_c) [G_c^2 + \omega^2 \tau_G^2 (G_a + G_c)^2]} \right] \frac{S_o}{\gamma_o} \\ \sin \delta = \frac{G_a \omega \tau_G}{G_c^2 + \omega^2 \tau_G^2 (G_a + G_c)^2} \cdot \frac{S_o}{\gamma_o} \end{cases}$$

Le rapport de la contrainte à la déformation étant égal au module complexe :

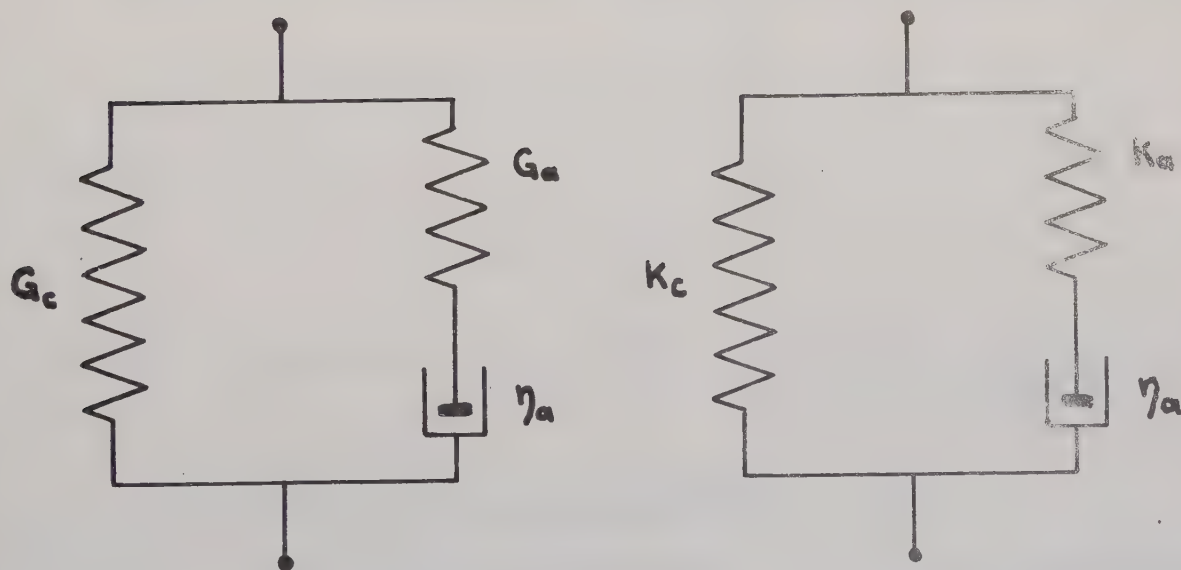
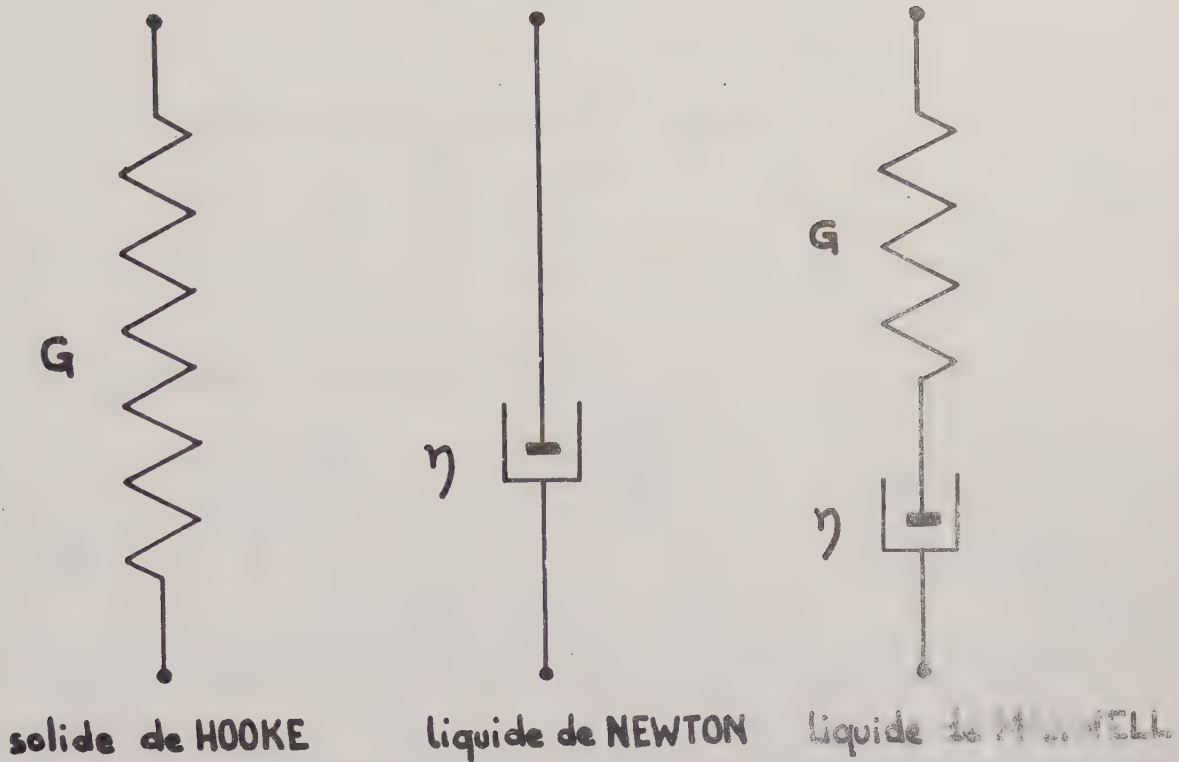


Fig. 39 : Modèles rhéologiques linéaires.

$$G^* = \frac{S}{\gamma} = \frac{S_o}{\gamma_o} e^{j\delta} = G' + j G''$$

G' et G'' auront respectivement pour expressions :

$$G' = \frac{S_o}{\gamma_o} \cos \delta$$

$$G'' = \frac{S_o}{\gamma_o} \sin \delta$$

et, en utilisant les équations (23) :

$$(24) \quad \left\{ \begin{array}{l} G' = G_c + \frac{G_a \omega^2 \tau_G^2}{1 + \omega^2 \tau_G^2} \\ G'' = \frac{G_a \omega \tau_G}{1 + \omega^2 \tau_G^2} \end{array} \right.$$

Dans le cas d'une contrainte de compression, le même modèle peut être utilisé (fig. 39). Il conduit de la même façon aux relations:

$$(25) \quad \left\{ \begin{array}{l} K' = K_c + \frac{K_a \omega^2 \tau_K^2}{1 + \omega^2 \tau_K^2} \\ K'' = \frac{K_a \omega \tau_K}{1 + \omega^2 \tau_K^2} \end{array} \right.$$

En posant $\tau_K = \frac{\psi_a}{K_a}$, ψ_a étant la viscosité de volume du matériau.

b) Etude des temps de relaxation

Nous allons supposer que G_c , G_a , K_c et K_a sont indépendants de la température.

Les temps de relaxation peuvent être mis sous la forme :

$$\tau_G = \tau_G^0 e^{\frac{+E_G}{RT}}$$

$$\tau_K = \tau_G^0 e^{\frac{+E_K}{RT}}$$

E_G et E_K étant les énergies d'activation dues respectivement aux mécanismes de relaxation de cisaillement et compressibilité.

A l'onde longitudinale correspondent les modules :

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} K' + \frac{4}{3} G' = K_c + \frac{4}{3} G_c + K_a \cdot \frac{\omega^2 \tau_K^2}{1 + \omega^2 \tau_K^2} + \frac{4}{3} G_a \frac{\omega^2 \tau_G^2}{1 + \omega^2 \tau_G^2} \\ K'' + \frac{4}{3} G'' = K_a \frac{\omega \tau_K}{1 + \omega^2 \tau_K^2} + \frac{4}{3} G_a \frac{\omega \tau_G}{1 + \omega^2 \tau_G^2} \end{array} \right.$$

A l'onde transversale, les modules :

$$(27) \quad \left\{ \begin{array}{l} G' = G_c + G_a \frac{\omega^2 \tau_G^2}{1 + \omega^2 \tau_G^2} \\ G'' = G_a \frac{\omega \tau_G}{1 + \omega^2 \tau_G^2} \end{array} \right.$$

Dérivons les parties imaginaires par rapport à la température T :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left(K'' + \frac{4}{3} G'' \right) &= K_a \frac{\omega(1 - \omega^2 \tau_K^2)}{(1 + \omega^2 \tau_K^2)^2} \frac{\partial \tau_K}{\partial T} + \frac{4}{3} \\ &\quad G_a \frac{\omega(1 - \omega^2 \tau_G^2)}{(1 + \omega^2 \tau_G^2)^2} \frac{\partial \tau_G}{\partial T} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} G'' = G_a \frac{\omega(1 - \omega^2 \tau_G^2)}{(1 + \omega^2 \tau_G^2)^2} \cdot \frac{\partial \tau_G}{\partial T}$$

Le fait que la fonction G'' passe par un maximum pour une température donnée implique qu'à cette température

$$\frac{\partial G''}{\partial T} = 0.$$

Cette condition est réalisée lorsque

$$\omega \tau_G = 1$$

Comme à cette même température, et pour la même fréquence, on a également

$$\frac{\partial}{\partial T} (K'' + \frac{4}{3} G'') = 0$$

il s'en suit que :

$$\omega \tau_K = 1$$

Finalement, on aura

$$\tau_G = \tau_K = \tau$$

C'est donc que la relaxation due aux déformations de cisaillement est identique à celle due aux déformations de compression.

Dans ce cas, les expressions (26) et (27) s'expriment plus simplement :

$$(28) \quad \left\{ \begin{array}{l} K' + \frac{4}{3} G' = (K_c + \frac{4}{3} G_c) + (K_a + \frac{4}{3} G_a) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ K'' + \frac{4}{3} G'' = (K_a + \frac{4}{3} G_a) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \end{array} \right.$$

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} G' = G_c + G_a \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ G'' = G_a \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \end{array} \right.$$

et l'on pourra écrire, d'une façon générale :

$$(30) \quad \begin{cases} M' = M_c + M_a \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ M'' = M_a \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \end{cases}$$

Nous avons vu qu'à la température T_0 où se situe le maximum de la partie imaginaire :

$$(\omega \tau)_{T_0} = 1$$

Comme :

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E}{RT}}$$

On peut encore écrire :

$$\text{Log}_e \omega = -\text{Log}_e \tau_0 - \frac{E}{RT_0}$$

Nous avons porté sur la figure 40 les variations du logarithme de la fréquence en fonction de l'inverse de la température du maximum. De la détermination de la pente de la droite obtenue expérimentalement, on peut déduire une valeur de l'énergie d'activation égale à 34 kcal/mole. L'extrapolation à $1/T_0 = 0$ conduit à une valeur de τ_0 égale à 10^{-30} sec.

Le temps de relaxation peut donc se mettre sous la forme :

$$\tau = 10^{-30} e^{\frac{17 \times 10^3}{T}} \text{ sec.}$$

c) Réponse du modèle à fréquence constante

Si on dérive l'équation (30) par rapport au taux de cristallinité, on obtient :

$$(31) \quad \frac{\partial M'}{\partial X} = \frac{\partial M_c}{\partial X} + \frac{\partial M_a}{\partial X} \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

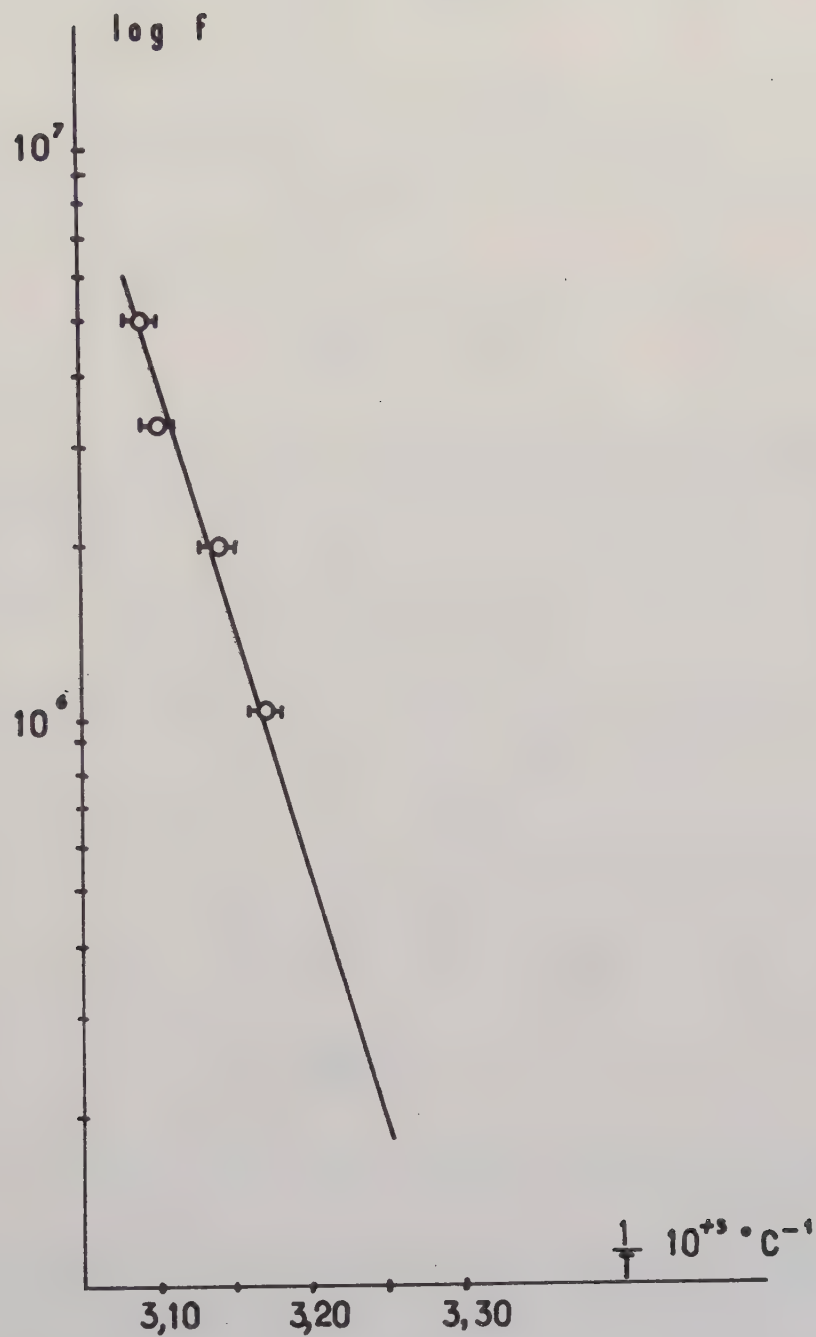


Fig. 40 : Courbes de la variation de la fréquence en fonction de la température du maximum de M'' .

$$(32) \quad \frac{\partial M''}{\partial X} = \frac{\partial M_a}{\partial X} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

La partie imaginaire étant indépendante de la cristallinité on a :

$$\frac{\partial M_a}{\partial X} = 0$$

L'équation (31) se réduit alors à la relation :

$$\frac{\partial M'}{\partial X} = \frac{\partial M_c}{\partial X}$$

De ce fait, elle sera indépendante de la température, si bien que les courbes obtenues en faisant varier M' en fonction de ce paramètre seront parallèles : ce résultat a été observé expérimentalement.

Plaçons nous maintenant à la température T_0 où :

$$\omega \tau = 1$$

On peut alors écrire :

$$(33) \quad \left\{ \begin{array}{l} M' = M_c + \frac{M_a}{2} \\ M'' = \frac{M_a}{2} \\ \frac{\partial M'}{\partial T} = -\frac{M_a}{2} \cdot \frac{E}{RT_0^2} \\ \frac{\partial M''}{\partial T} = 0 \end{array} \right.$$

Ces relations nous montrent qu'à cette température :

1°-) Les parties imaginaires doivent être indépendantes de la fréquence, comme nous pouvons le constater à l'examen des tableaux XVI et XVII. Le calcul des divers modules est alors possible :

a/ en ondes longitudinales :

$$K_a + \frac{4}{3} G_a = 7,9 \cdot 10^9 \text{ dynes/cm}^2$$

b/ en ondes transversales :

$$G_a = 3,5 \cdot 10^9 \text{ dynes/cm}^2$$

Ainsi, à l'aide du modèle utilisé pour interpréter les résultats obtenus avec le polypropylène, on obtient :

$$K_a = 3,2 \cdot 10^9 \text{ dynes/cm}^2$$

$$G_a = 3,5 \cdot 10^9 \text{ dynes/cm}^2$$

2°-) Les parties réelles doivent également être indépendantes de la fréquence. Les résultats qui figurent sur les tableaux XVI et XVII montrent une légère variation, inférieure dans tous les cas à 5 %.

3°-) On peut écrire à partir des relations (33) qu'à la température de T_0 :

$$(34) \quad \frac{\partial M'}{\partial T} = -M'' \cdot \frac{E}{RT_0^2}$$

Chaque membre de cette relation peut être calculé séparément en utilisant les renseignements donnés par les courbes M' et M'' . Les résultats sont reportés sur le tableau XVIII tant en ce qui concerne les ondes longitudinales que les ondes transversales.

Tableau XVIII

Fréquences	$\frac{\partial K'}{\partial T} + \frac{4}{3} \frac{\partial G'}{\partial T}$ en dynes/ $\text{cm}^2/^\circ\text{C}$	$(K'' + \frac{4}{3} G'') \times \frac{-E}{RT_0^2}$ en dynes/ $\text{cm}^2/^\circ\text{C}$	$\frac{\partial G'}{\partial T}$ en dynes/ $\text{cm}^2/^\circ\text{C}$	$G'' \times \frac{-E}{RT_0^2}$ en dynes/ $\text{cm}^2/^\circ\text{C}$
1,02	$-6,1 \times 10^8$	$-6,8 \times 10^8$	$-3,5 \times 10^8$	$-3,0 \times 10^8$
2	$-5,9 \times 10^8$	$-6,6 \times 10^8$	-	-
3,3	$-5,6 \times 10^8$	$-6,4_4 \times 10^8$	-	-
5	$-5,4 \times 10^8$	$-6,3_8 \times 10^8$	-	-

aux erreurs expérimentales près, la relation (34) serait donc expérimentalement vérifiée.

d) Réponse à fréquence variable

Nous avons vu que la pente des courbes $M' = f(T)$ au voisinage de la température où se situe le maximum de M'' varie avec la fréquence.

d'après (33), on a :

$$\frac{\partial M'}{\partial T} = -\frac{M_a}{2} \cdot \frac{E}{RT_o^2}$$

Le fait que T_o augmente avec la fréquence laisse prévoir que la pente va évoluer dans le même sens, ce qui est vérifié expérimentalement.

e) Etude du maximum de $\text{tg } \delta$

Nous avons constaté expérimentalement que la température où se situait le maximum de $\text{tg } \delta$ varie selon le type d'onde utilisé.

En dérivant $\text{tg } \delta = \frac{M''}{M'}$, on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial T} \text{tg } \delta = \left[M' \frac{\partial M''}{\partial T} - M'' \frac{\partial M'}{\partial T} \right] \cdot \frac{1}{M'^2}$$

A la température T_1 où se situe le maximum de $\text{tg } \delta$, on aura donc :

$$M' \frac{\partial M''}{\partial T} - M'' \frac{\partial M'}{\partial T} = 0$$

en utilisant les relations (30) et leurs dérivés et après simplification, il vient :

$$M_a \cdot \frac{2 \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} = (M_c + M_a \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}) (1 - \omega^2 \tau^2)$$

cette équation a pour solution :

$$\omega \tau = \sqrt{\frac{M_c}{M_a + M_c}}$$

Ainsi à la température T_1 , on a :

$$(35) \quad \omega \tau < 1$$

A cette même fréquence, ω est égal à 1 à la température T_0 , si bien qu'en se référant à l'équation (35) on peut écrire :

$$\frac{E}{RT_1} < \frac{E}{RT_0}$$

Cette condition est réalisée pour $T_1 > T_0$.

Ainsi, la température correspondant au maximum de $\tan \delta$ est supérieure à celle du maximum de M'' et varie selon le rapport $\frac{M_c}{M_a}$ qui est différent d'un module à l'autre et d'un taux de cristallinité à l'autre, ce qui est encore en accord avec nos résultats expérimentaux.

f) Conclusion

Nous avons montré que dans le domaine de déformation des ultrasons, le comportement du polypropylène peut être expliqué à l'aide d'un modèle rhéologique simple comprenant :

- un solide de Hooke dont le module varie avec le taux de cristallinité de l'éprouvette étudiée et qui pourrait, de ce fait, être associé au module d'élasticité dû aux liaisons cristallines.
- un liquide de Maxwell dû au comportement, sous l'action de ces contraintes, des chaînons qui se trouvent dans la partie amorphe du polymère. Il présente un temps de relaxation dont l'énergie d'activation a une valeur de 34 kcal/mole.

Il est évident qu'un tel modèle ne saurait expliquer tous les comportements du polypropylène à l'état solide.

Dans le domaine de température situé au dessus du point de transition (T_g) et en dessous de la température de fusion de certaines cristallites de petites dimensions et où, par conséquent aucune évolution de structure n'existe, il rend compte d'une façon satisfaisante de l'ensemble des faits expérimentaux. On peut donc le considérer comme parfaitement représentatif du comportement du polypropylène, du moins dans le domaine expérimental exploré.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons voulu montrer l'influence de la morphologie sur les propriétés mécaniques dynamiques d'un type donné de polymères semi-cristallins, à savoir le polypropylène.

Il nous a fallu d'une part réaliser un appareil assez sensible pour examiner les différences de comportement des matériaux très voisins tout en opérant à des contraintes suffisamment faibles pour ne pas faire évoluer la structure de l'échantillon. Il nous a fallu, d'autre part, connaître cette structure avec le plus de précision et de détails possibles.

En ce qui concerne l'appareillage, la technique des ultrasons était particulièrement indiquée, du fait des faibles déformations mises en jeu, et surtout parce qu'elle pouvait nous fournir simultanément les modules et les arguments (ou leurs parties réelles et imaginaires) dues à des contraintes de cisaillement ou de compression.

L'élaboration d'éprouvettes à faces parallèles a requis un soin tout particulier car il fallait que la structure soit et reste homogène : ceci nous a obligé à choisir de bonnes techniques de mise en forme et d'usinage.

L'étude de la morphologie des éprouvettes a débuté par une caractérisation des polypropylènes de départ. Nous avons pour cela déterminé leur masse moléculaire et leur tacticité. Nous avons montré que l'un d'eux est partiellement oxydé et que cette oxydation se produit au niveau des chaînes atactiques du polymère situées dans les régions amorphes.

La cristallinité a été étudiée suivant 2 techniques la

diffraction X et la détermination de la masse spécifique. Dans le premier cas, nous avons utilisé deux formules différentes et montré qu'en réajustant le coefficient de l'une d'elles, les résultats sont identiques et concordent avec ceux obtenus à l'aide des masses spécifiques. Les dimensions moyennes des cristallites ont été mesurées à l'aide des rayons X ; les valeurs obtenues ont été confirmées par une étude faite par analyse thermique différentielle.

Les mesures aux ultrasons ont montré que la partie réelle des modules dynamiques augmente avec la cristallinité.

L'étude de la partie imaginaire a prouvé qu'elle ne dépend que de la partie amorphe, et plus exactement des vibrations des segments du squelette des chaînes qui s'y trouvent présents. Le comportement de ces régions est visco-élastique. Des courbes tracées à différentes fréquences ont permis d'en déduire un temps de relaxation. Ce dernier peut aussi bien être associé à un phénomène de compression qu'à un phénomène de cisaillement.

Enfin, nous avons voulu proposer un modèle rhéologique rendant compte de l'ensemble des résultats observés. Il se présente sous la forme d'un solide de Hooke associé en parallèle à un liquide de Maxwell, chacun d'eux configurant respectivement les fractions cristallines et la partie amorphe du polymère.

S'il permet d'interpréter l'ensemble de nos résultats, il ne saurait, cependant être question de l'employer dans tous les domaines de déformation et de température.

En effet, lors de déformations macroscopiques, la structure évolue à tout instant et par voie de conséquence le module associé, comme nous l'avons constaté expérimentalement. D'autre part, nous rappellerons que le domaine de température que nous nous sommes défini n'implique ni un empêchement de vibrations des molécules dû à la vitrification de la matière, ni une diminution de la cristallinité due à la fusion de microcristaux. Il serait intéressant de voir l'évolution d'un tel modèle selon le type de contraintes et la gamme de température utilisées.

En conclusion, notre travail peut apparaître du point de vue de l'étude d'un matériau particulier, dans un domaine de déformation et de température n'influant pas sur la structure, comme une méthodologie permettant de relier à la morphologie du matériau des paramètres mécaniques à savoir ses modules ou leurs composantes lors de déformations dynamiques.

On peut concevoir qu'une telle méthode puisse s'appliquer à l'exploration de la variation de ces caractéristiques mécaniques lors de déformations importantes pouvant aller jusqu'à la rupture et ceci en liaison avec l'évolution des structures consécutives à de telles déformations.

ANNEXE I

Définitions :

1°) Considérons un élément de surface $d\sigma$ entourant un point M. Si dF est la résultante des forces agissant en M, on définit la contrainte S par la relation :

$$S = \lim_{d\sigma \rightarrow 0} \frac{dF}{d\sigma}$$

2°) Si deux particules distantes de dx sont soumises à une contrainte et si dU représente la variation du déplacement de l'une par rapport à l'autre, la déformation γ qui en résulte est exprimée par :

$$\gamma = \lim_{dx \rightarrow 0} \frac{dU}{dx}$$

On définit le comportement rhéologique d'un matériau par son équation rhéologique d'état : c'est la relation qui lie la contrainte à la déformation en chaque point.

Modèles rhéologiques :

Dans un domaine de déformation bien défini, certains matériaux ont un comportement rhéologique simple, qui peut être exprimé à l'aide d'une équation rhéologique d'état qui lie linéairement la contrainte à la déformation (ou à la vitesse de déformation).

Les deux modèles élémentaires sont :

a) le solide de Hooke (fig. 39) dont le comportement est exprimé par :

$$S = G \cdot \gamma$$

où G est un module mécanique.

Le comportement d'un tel matériau est analogue à celui d'un ressort auquel on a l'habitude de l'assimiler.

Soumis à une contrainte sinusoïdale :

$$S = S_0 e^{j\omega t}$$

il répond par une déformation $\gamma = \gamma_0 e^{j\omega t}$

La tangente de l'angle de perte mécanique est égale au déphasage de la déformation par rapport à la contrainte à tout instant. Dans ce cas, elle est nulle. Si on supprime la contrainte, le matériau revient à son état initial.

b) Le liquide de Newton (fig. 39)

Son équation rhéologique d'état est :

$$S = \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

où η est le coefficient de viscosité du matériau.

Il est représenté conventionnellement par un amortisseur. Soumis à une contrainte sinusoïdale, il se déforme avec un retard de $\pi/2$. La tangente de l'angle de perte est infinie et la déformation demeure si on annule la contrainte.

A l'aide de combinaisons de ces deux modèles, on peut représenter tout comportement visco-élastique linéaire. Un des plus classique en rhéologie est le liquide de Maxwell.

c) Liquide Maxwell

Il est constitué par un ressort mis en série avec un amortisseur. Son modèle (fig. 39) a pour équation rhéologique d'état :

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{dS}{dt} + \frac{1}{\eta} S$$

Soumis à une contrainte sinusoïdale, il répond par une déformation retardée dont l'angle de déphasage δ ($0 < \delta < \frac{\pi}{2}$) est relié à G , η et à la fréquence par la relation:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G}{\omega \eta}$$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) K. M. SINNOT, J. Appl. Phys. 29, 1433 (1958)
- (2) K. H. ILLERS et E. JENCKEL, Kolloid Z. 160, 97 (1958)
- (3) D. J. PLAZEK, M. N. VRANCKEN et J. W. BERGE, Trans. Soc. Rheology 2, 39 (1958)
- (4) C. S. DUCKWALD, Modern Plastics 33, 148 (1956)
- (5) S. NEWMAN, J. Appl. Polymer Sci. 2, 333 (1959)
- (6) D. ROBINSON, J. Sci. Instrum. 32, 2 (1955)
- (7) J. R. PELLAM et J. K. GALT, J. Chem. Phys. 14, 608 (1946)
- (8) W. P. MASON, W. O. BAKER, H. J. Mc SKIMIN et J. H. HEISS, Phys. Rev. 73, 1074 (1948)
- (9) G. FARROW, Polymer 4 (2), 191 (1963)
- (10) HIROSHI SOBUE et YONEHO TABATA, J. Appl. Polymer Sci. 2, 62 (1959)
- (11) R. CHIANG, J. Polymer Sci. 28, 235 (1958)
- (12) P. PARRINI, F. SEBASTIANO et G. MESSINA, Makromol. Chem. 38, 27 (1960)
- (13) F. DANUSSO et G. MORAGLIO, Makromol. Chem. 28, 250 (1958)
- (14) J. VAN SCOOTEN et P. W. O. WIJGA, High Temperature resistance and Thermal degradation of Polymers, Gordon and Breach science Publishers (1961) P. 432
- (15) G. NATTA, G. MARZANTI, G. CRESPI et G. MORAGLIO, Chim. et Ind. (Milan) 39, 275 (1957)
- (16) C. A. RUSSEL, J. Appl. Polymer Sci. 4, 219 (1960)
- (17) M. PERALDO, Gazz. chim. Ital. 89, 798 (1959)
- (18) M. P. Mc DONALD et I. M. WARD, Polymer, 2, 341 (1961)
- (19) C. Y. LI ANG, M. R. LYTTON et C. J. BOONE, J. Polymer Sci. 47, 139 (1960)
- (20) R. G. QUYNN, J. L. RILEY, D. A. YOUNG et H. D. NOETHER, J. Appl. Polymer Sci. 2, 166 (1959)

- (21) J. P. LUONGO, J. Appl. Polymer Sci. 3(9), 302 (1960)
- (22) M. C. HARVEY et A. D. KETLEY, J. Appl. Polymer Sci. 5(15), 247 (1961)
- (23) G. KAFAVIAN, J. Polymer Sci. 24, 499 (1957)
- (24) F. H. WINSLOW, C. J. ALOISIO, W. L. HAWKINS, W. MATREYCK et S. MATSUOKA, Chem. Ind. (Londres) 533, 1465 (1963)
- (25) C. W. HOCK, J. Polymer Sci. part B 3 (7), 573 (1965)
- (26) C. W. HOCK, J. Polymer Sci. part A (2) 4 (2), 227 (1966)
- (27) S. L. MADORSKY et S. STRAUSS, J. Research NBS 62, 219 (1959)
- (28) V. D. MOISEEV, M. V. NEIMAN et A. T. TRINKOVA, Inst. Chem. Phys. 1, 1552 (1959)
- (29) P. GEORGE et A. D. WALSH, Trans. Faraday Soc. 42, 94 (1946)
- (30) R. SIMHA, L. A. WALL et P. J. BLATZ, J. Phys. Chem. 56, 707 (1952)
- (31) S. NEWMAN, J. Polymer Sci. 47, 111 (1960)
- (32) R. L. MILLER, J. Polymer Sci. 57, 975 (1962)
- (33) O. GERNGROSS, K. HORRMAN et W. A. AGITZ, Z. Physik chem. B10, 371 (1930)
- (34) O. KRATKY et H. MARK Z. Physik Chem. B 36, 129 (1937)
- (35) A. KELLER, R. H. DOREMUS, B. W. ROBERTS et D. TURNBULL, Growth and Perfection of crystals, Wiley, New-York (1958), P. 499
- (36) E. W. FISCHER, Z. naturforsch 12a, 753 (1957)
- (37) R. HOSEMAN, Polymer 3(3), 349 (1962)
- (38) G. NATTA, J. Polymer Sci. 16, 143 (1955)
- (39) G. NATTA et P. CORRADINI, Nuovo Cimento, Suppl. 15, 40 (1960)
- (40) G. NATTA, P. CORRADINI et M. CESARI, Atti Accad. Nazl. Lincei Rend. Classe Sci. Fis. Mat. et Nat. 21, 365 (1956)
- (41) G. NATTA, P. CORRADINI et M. CESARI, Atti Accad. Nazl. Lincei Rend. classe Sci. Fis. Mat. et Nat. 22, 11, (1957)
- (42) A. WEIDINGER et P. H. HERMANS, Makromol. Chem. 50, 98 (1961)
- (43) E. J. ADDINK et J. BEINTEMA Polymer 2, 185 (1961)
- (44) H. W. WYCKOFF, J. Polymer Sci. 62, 83 (1962)

- (45) R. L. MILLER et L. E. NIELSEN, J. Polymer Sci. 44, 392 (1960)
- (46) A. GUINIER , Theorie et Technique de la radiocristallographie, Dunod, (1964) P. 482
- (47) H. D. KEITH, F. J. PADDEN Jr, M. N. WALTER et H. W. WYCKOFF J. Appl. Phys. 30, 1485 (1959)
- (48) F. DANUSSO, G. MORAGLIO et G. NATTA, Ind. Plast. Mod. 10 (1), 40 (1958)
- (49) G. NATTA, F. DANUSSO et G. MORAGLIO, Angew. Chem. 69, 686 (1957)
- (50) A. J. KOVACS, Thèse présentée à la faculté des sciences de l'université de Paris (1955)
- (51) B. WUNDERLICH, Polymer, 5(12), 611, (1964)
- (52) R. M. WILKINSON et M. DOLE, J. Polymer Sci. 58, 1089 (1962)
- (53) J. D. HOFFMAN, S. P. A. Trans. 4, 315 (1964)
- (54) A. PETERLIN et G. MEINEL, Applied Polymer Symposia 2, 85 (1966)
- (55) A. W. NOLLE et S. C. MOWRY, J. Acoust. Soc. Am. 20, 432 (1948)
- (56) T. R. PROTZMAN, J. Appl. Phys. 20, 627 (1949)
- (57) R. LUCAS et P. BIQUARD, J. Phys. Rad. 3, 464 (1932)
- (58) W. C. SCHNEIDER et CH. J. BURTON, J. Appl. Phys. 20, 48 (1949)
- (59) A. LEVENE, W. J. PULLEN et J. ROBERTS, J. Polymer Sci. part A (3), 697 (1965)
- (60) A. W. NOLLE et P. W. SIECK, J. Appl. Phys. 23, 888 (1952)
- (61) J. R. CUNNINGHAM et D. G. YVEY, J. Appl. Phys. 27, 967 (1956)
- (62) R. KONO, J. Phys. Soc. Japan, 15, 718 (1960)
- (63) R. BUVET, J. Chim. Phys. 57, 265 (1960)
- (64) H. A. WATERMAN, Kolloid Z. 192, 1 (1963)
- (65) J. M. M. PINKERTON, Nature, 160, 128 (1947)
- (66) J. A. SAUER, R. A. WALL, N. FUSCHILLO et A. E. WOODWARD, J. Appl. Phys. 29, 1385 (1958)
- (67) E. PASSAGLIA, S. P. E. Trans. 4(3), 169 (1964)
- (68) E. PASSAGLIA et G. M. MARTIN, J. Research NBS (Physics and chemistry) 5, 519 (1964)

- (69) N. G. Mc. CRUM, Makrom. Chem. 34, 65 (1959)
- (70) H. A. FLOCKE, Kolloi Z., 180, 118 (1962)
- (71) G. NATTA, M. BACCAREDDA et E. BUTTA Chim. et Ind. (Milan) 41(8), 737 (1959)
- (72) J. VAN SCHOOTEN, H. VAN HOORN et J. BOERMA, Polymer 2, 174 (1961)
- (73) A. H. WILLBOURN, Trans. Faraday Soc. 54, 717 (1958)
- (74) E. BUTTA, et V. FROSINI, Ann. Chim. (Rome) 53(7), 1025(1963)
- (75) H. BACCAREDDA et E. BUTTA, Chim. et Ind. (Milan) 44 (11), 1228 (1962)
- (76) R. K. EBY, J. Chem. Phys. 37 (12), 2785 (1962)
- (77) B. I. SAJINE, U. S. SKURIKHINA et YU. A. ILINE, Vyssokomolekul. Soedinemia I. 3, 1383 (1959)
- (78) H. OBERST, L. BOHM, Rheol. Acta, 1, 608 (1961)
- (79) G. MARKS, J. Acoust. Am. Soc. 31, 936 (1959)
- (80) G. WILLARD, J. Acoust. Am. Soc. 19, 235 (1947)

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE L'ADN EN SOLUTION

Vu :

Les Membres du Jury ,

MM. M. PRETTRE

G. VALLET

C. SADRON

A. GUYOT

A. KEPES

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer:

LYON, le 10 juin 1967

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

